

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XI.

I. Ueber die Dichte und Spannung der gesättigten Dämpfe;
von A. Wüllner und O. Grotrian.

Die bisher vorliegenden Versuche zur Bestimmung der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe haben, mit Ausnahme derjenigen der Herren Fairbairn und Tate¹⁾, Werthe geliefert, welche wenig mit den nach der mechanischen Wärmetheorie aus den Beobachtungen Regnault's berechneten Werthen übereinstimmen. Besonders die Versuche von Hrn. Herwig²⁾ liefern einen erheblich höheren Werth der Dampfdichte als die Theorie und zudem für die meisten Flüssigkeiten eine andere Zunahme der Dampfdichte mit steigender Temperatur. Für Schwefelkohlenstoff ist allerdings das Verhältniss zwischen der aus der von Hrn. Herwig gegebenen Relation berechneten Dampfdichte und der von der Theorie berechneten nahezu constant, dieselbe ist stets um etwa 4 Proc. grösser, dagegen wächst für Wasser und Chloroform die Dampfdichte ganz erheblich rascher, für Chloroform z. B. ist das Verhältniss bei 30° gleich 1,043, bei 100° schon gleich 1,112; auch für Wasser wächst das Verhältniss der Dampfdichten bei 100° schon auf 1,111, während bei 11° nach Hrn. Herwig die Dämpfe dem Mariotte'schen Gesetze folgen.

Gegen die Genauigkeit der von den Herren Fairbairn und Tate erhaltenen Zahlen lassen sich aus der Anordnung des Apparats manche Einwendungen erheben, besonders, worauf schon Jochmann³⁾ aufmerksam gemacht hat, ist

1) Fairbairn und Tate, Phil. Trans. 1860.

2) Herwig, Pogg. Ann. 187. p. 19. 1869.

3) Jochmann, Berl. Ber. für 1860. p. 344.

eine genaue Temperaturbestimmung an derselben mit der grössten Schwierigkeit verknüpft.

Die Versuche des Hrn. Herwig haben die Dichte der gesättigten Dämpfe nur bis etwa Atmosphärendruck verfolgt, da der damals benutzte, von dem einen von uns angegebene Apparat eine Compression des Dampfes über viel mehr als den Druck einer Atmosphäre nicht gestattete. Hr. Herwig hat es deshalb auch zweifelhaft gelassen, ob die von ihm aufgestellte Relation auch in höheren Temperaturen ihre Gültigkeit habe. Gleichzeitig hat sich bei diesen Versuchen eine Schwierigkeit bei Bestimmung der Dichte der gesättigten Dämpfe darin gezeigt, dass die Dämpfe wenigstens zum Theil sich schon an den Wänden des Gefäßes niederschlugen, ehe sie die constante Maximalspannung zeigten. Dieses Niederschlagen des Dampfes soll mit steigender Temperatur abnehmen, sodass Hr. Herwig annimmt, in höheren Temperaturen trete die Condensation des Dampfes erst bei erreichter Maximalspannung ein.

Die Frage nach der Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe ist hiernach experimentell noch nicht erledigt, wir haben deshalb dieselbe wieder aufgenommen, und die Dichtigkeit der Dämpfe für eine Reihe von Flüssigkeiten bis zu einem Drucke von etwa drei Atmosphären zu bestimmen versucht. Bei dieser Untersuchung kam es darauf an, zu bestimmen, ob die von Hrn. Herwig beobachtete vorzeitige Condensation einer Adhäsion der Dämpfe an den Wänden zuzuschreiben sei. Da dieselbe dann auch schon vor dem Sichtbarwerden des Beschlagens wirksam sein muss, so würde dadurch die Dichtigkeit des Dampfes zu gross gefunden werden müssen. Wollte man die Differenz zwischen den Herwig'schen Werthen und denen der Theorie einer solchen Adhäsion des Dampfes zuschreiben, so muss die Bestimmung der Dampfdichte in verschiedenen grossen Gefässen, in denen das Verhältniss der Wandfläche zu dem cubischen Inhalte ein verschiedenes ist, verschieden ausfallen; die Dichte muss sich um so kleiner ergeben, je grösser das Gefäss ist. Denn je grösser die Wandfläche im Verhältniss zum cubischen Inhalt ist, um so grösser muss der an der Wand adhäsir-

rende Bruchtheil des Dampfes sein. Die Dampfdichten wurden deshalb zunächst in drei kugelförmigen Ballons bestimmt, deren Volumina sich fast genau wie 1:2:4 verhielten, deren adhäsirende Wandflächen also im Verhältniss 1:1,587:2,520 standen. Dass bei Unterschieden, wie sie Hr. Herwig für die Dampfdichten gegenüber der von der Theorie berechneten gefunden hat, obige Verhältnisse zur Entscheidung der Frage ausreichen, lässt sich leicht erkennen. Hr. Herwig findet z. B. für die Dichte des gesättigten Wasserdampfes bei 100° den Werth 0,7142 anstatt des nach der Gleichung des Hrn. Clausius berechneten Werthes 0,6417. Nehmen wir an, dass in dem kleinsten der drei Ballons die Dampfdichte infolge der Verdichtung an den Wänden der Herwig'schen Relation entspricht, so würde das Gewicht des Dampfes, welches das Volumen v des kleinsten Ballons ausfüllt, sich darstellen durch:

$$0,7142 \cdot \delta v = 0,6417 \cdot \delta v + x,$$

wenn δ die Dichtigkeit der Luft bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur und x die an der Wandfläche des Ballons verdichtete Dampfmenge bedeutet. Als Werth von x würde sich hiernach 0,0725 δv ergeben. Da die Wandfläche des zweiten Ballons 1,587 mal grösser ist, das Volumen das Doppelte, würde sich die in demselben zu beobachtende Dampfdichte ergeben:

$$\begin{aligned} d \cdot \delta \cdot 2v &= 0,6417 \cdot \delta \cdot 2v + 1,587 \cdot 0,0725 \delta v \\ d &= 0,6417 + \frac{1,587 \cdot 0,0725}{2} = 0,6992. \end{aligned}$$

In dem dritten Ballon müsste sich die Dampfdichte gleich 0,6873 ergeben.

Die im ersten Theil dieser Arbeit mitgetheilten Bestimmungen des specifischen Volumens der gesättigten Dämpfe lassen einen solchen Einfluss der Adhäsion an den Wänden nicht erkennen, sie ergeben das specifische Volumen der Dämpfe als unabhängig von der Grösse des Raumes, in welchem es bestimmt ist.

Die Messungen bestätigen dagegen das schon von Hrn. Herwig erhaltene Resultat, dass die Dämpfe sich bereits niederschlagen, bevor sie die sogenannte Maximalspannung

erreicht haben; sie ergeben weiter, dass die Spannung, bei welcher die Condensation beginnt, die Condensationsspannung in einem von der Natur der Flüssigkeit abhängigen, indess von der Temperatur nahezu unabhängigen Verhältnisse zu der Maximalspannung steht. Im zweiten Theile der Arbeit sind deshalb Versuche mitgetheilt, welche bestimmen sollen, in welchem Grade der Dampf comprimirt werden muss, damit er die Maximalspannung zeigt. Die Messungen scheinen das unerwartete Resultat zu ergeben, dass es überhaupt eine Maximalspannung in dem bisher angenommenen Sinne nicht giebt, dass vielmehr die Spannung der gesättigten Dämpfe, auch wenn sie mit einer grossen überschüssigen Menge Flüssigkeit in Berührung sind, durch Compression erheblich zunimmt. Es hat den Anschein, als ob der von J. Thomson angenommene Zwischenzustand sich annähernd verwirklichen lässt. Unsere Anschauung des Verdampfungsvorganges müsste darnach einigermassen modifizirt werden.

I. Specifisches Volumen einiger Dämpfe.

§ 1. Methode der Untersuchung. — Die zu den Messungen angewandte Methode schliesst sich unmittelbar an jene, welche der eine von uns seiner Zeit Hrn. Herwig angegeben hat, sie unterscheidet sich von derselben nur dadurch, dass der Apparat, dem vorhin angegebenen Zwecke entsprechend, eine Anzahl von Dampfräumen verschiedener Grösse hatte, dass die Dampfräume so an dem Apparate befestigt waren, dass man bis zu einem Drucke von drei Atmosphären gehen konnte, und dass sich an dem Apparate ein Dampfraum befand, der stets mit gesättigten Dämpfen gefüllt war, um, wie es die Herren Fairbairn und Tate schon gethan haben, den Eintritt der Sättigung bei allmählicher Compression des überhitzten Dampfes an dem Gleichwerden des Druckes zu erkennen.

Die Einrichtung des Apparates zeigt Taf. V Fig. 1. Auf einer eisernen Bodenplatte von 30 cm Länge, 17 cm Breite und 1,7 cm Dicke sind fünf eiserne Hülsen aufgesetzt und durch in der Platte gebohrte Canäle mit einander verbunden. In vier dieser Hülsen sind die zur Aufnahme der Dämpfe

bestimmten, mit Hülsen von 12 cm Länge versehenen Ballons eingesetzt, die fünfte Hülse trägt ein cylindrisches Glasgefäß von so grossem Inhalt, dass es das die vier Ballons füllende Quecksilber aufzunehmen im Stande ist. Dieses Gefäß besteht aus einem dickwandigen Glascylinder, welcher auf eine durchbohrte Eisenplatte aufgeschliffen ist, und welches oben mit einer gleichfalls in der Mitte durchbohrten Eisenplatte bedeckt ist, die ebenfalls auf den Glascylinder aufgeschliffen ist. Um den Cylinder an den Platten oben und unten luftdicht abzuschliessen, wird zwischen Cylinder und Platten ein dünner Lederring gelegt, der mit Leinöl getränkt ist, und dann werden die Schraubenmuttern, welche oben auf den die Eisenplatten verbindenden und die obere Platte durchsetzenden Eisenstäben sitzen, fest angezogen. In die Durchbohrung der oberen Platte ist eine Eisenröhre luftdicht eingeschraubt, und von dieser führt ein Bleirohr zu einem T-Rohr A, dessen zweiter Arm, der mit einem Hahne verschliessbar ist, mit einer Luftpumpe, die auch als Compressionspumpe benutzt werden kann, in Verbindung steht, während der dritte Arm zu einem 2 m hohen Quecksilbermanometer führt.

Die grösste Schwierigkeit war, die Ballons in solcher Weise an dem Apparate zu befestigen, dass sie im Innern des Apparates einen Druck von etwa drei Atmosphären herzustellen gestatteten. Die Aufgabe wurde von dem Mechaniker unseres physikalischen Cabinets, Hrn. E. Feldhausen, in der glücklichsten Weise gelöst. Um die Hälse der Ballons war an ihrem Ende schon auf der Glashütte ein Glasring von 2 cm Breite und 4 mm Dicke gelegt, wie es Taf. V Fig. 2 bei a zeigt. Das untere Ende des Ballonhalses wurde dann sorgfältigst eben abgeschliffen, sodass dasselbe eine ringförmige Ebene bildete, und die Dicke des Ringes 7 mm betrug. Auch die obere Seite des Glasringes wurde auf der Drehbank sorgfältig abgedreht, sodass sie eine zu der untern Schlifffläche parallele Fläche wurde.

Die Einrichtung der Hülsen und die Art der Befestigung zeigt der Durchschnitt Taf. V Fig. 3. Die Hülsen sind cylindrische, oben trichterförmig stark erweiterte Näpfe

von Eisen, deren Bodenplatte, etwa 9 mm dick, in der Mitte durchbohrt ist. Die Näpfe wurden mit ihrer unteren Seite sorgfältig auf die betreffende Stelle der Eisenplatte aufgeschliffen und dann nach Zwischenlegen einer mit Leinöl getränkten Papierscheibe auf der Eisenplatte mit vier Schrauben so befestigt, dass die Durchbohrung der Bodenplatte die Fortsetzung des betreffenden, in der Eisenplatte vorhandenen Canals bildete.

In die innere Seite des cylindrischen Theiles der Eisen-näpfe war ein feines Gewinde eingeschnitten, in welches das auf die äussere Seite der Ueberwurfsschraube *s* Taf. V Fig. 3 eingeschnittene Gewinde passte. Zur Befestigung der Ballons wurde dann die Ueberwurfsschraube auf den Hals der Ballons geschoben, auf den Glasring des in die Hülse gesetzten Ballons zunächst ein Ring von Presspappe *p* und auf diesen ein aus zwei Theilen, wie Taf. V Fig. 4 zeigt, zusammengesetzter Eisenring *r* gelegt, der den Hals des Ballons gerade einfasste und einen so grossen äussern Durchmesser besass, dass beim Niederschrauben der Ueberwurfsschraube dieser Ring den Ballon fest gegen die Bodenplatte der Hülse presste. Um den untern Rand des Ballonhalses nicht unmittelbar auf das Eisen aufpressen zu müssen, war vorher die Bodenplatte der Hülse mit einer Platte von Presspappe bedeckt, die in ihrer Mitte durchbohrt war.

Diese Anordnung hat sich ganz vortrefflich bewährt; bei sorgfältigem Einsetzen der Ballons war an dem Apparat niemals eine Undichtigkeit wahrzunehmen, weder wenn man im Innern des Apparates den Druck erheblich veränderte, noch wenn man den Druck bis auf mehr als drei Atmosphären steigerte.

Zu den Versuchen wurden dann zunächst die vier Ballons vollständig mit trocknem und auf 100—120° erhitzten Quecksilber gefüllt, nach Abkühlung desselben in eine Quecksilberwanne umgekehrt und die Ueberwurfsschraube auf den Hals der Ballons aufgeschoben. Dann liess man in die Ballons abgewogene Quantitäten der Flüssigkeiten in kleinen Gläschen mit eingeschliffenen Stöpseln aufsteigen. Mit Hülfe eines eisernen Löffels wurden dann die Ballons in die be-

treffende Hülse des vorher bis zum Rande der Hülsen mit Quecksilber gefüllten Apparates gesetzt. Darauf wurde der an einer Stelle aufgeschnittene Ring von Presspappe auf den Glasring des Ballons gelegt, auf diesen der vorher erwähnte Ring von Eisen gebracht und dann die Ueberwurfschraube herabgelassen und fest angezogen. Der so vorgerichtete Apparat wurde dann in ein Flüssigkeitsbad von etwa 36 l Inhalt versetzt, wie es Taf. V Fig. 1 erkennen lässt. Das Flüssigkeitsbad hatte auf der dem Beobachter zugewandten und der gegenüberliegenden Seite Scheiben von dickem Spiegelglas; die beiden andern verticalen Wände waren Doppelwände aus Kupfer. Als Flüssigkeit des Bades wurde für Temperaturen unter 100° Wasser, für Temperaturen über 100° Glycerin gebraucht.

§ 2. Bei den Versuchen handelt es sich darum, bei einer genau bestimmten Temperatur das Volumen einer bekannten Gewichtsmenge Dampf zu messen und gleichzeitig den Druck zu bestimmen, den der Dampf ausübt.

Zur genauen Volumenbestimmung war der Hals der Ballons mit einer Millimetertheilung versehen, deren Nullpunkt dort lag, wo der Hals in die Kugel überging. Die Ballons wurden durch Wägung mit Wasser auskalibriert, indem auf die Länge der Theilung von 80 mm acht Wägungen für jeden der zu den Volumenbestimmungen benutzten Ballons gemacht wurden. Die Wägungen geschahen im October 1879 bei einer Temperatur von 16°. Um ein Bild der Volumina der bei fast allen Versuchen benutzten Ballons zu geben, mögen folgende Werthe in Cubikmetern hier mitgetheilt werden:

Volumina der Ballons.

Theilstrich	I	II	III
0	447,990	280,210	107,537
10	450,356	282,268	110,233
30	455,100	236,468	115,822
50	459,781	240,446	121,084
80	466,290	246,600	128,531

Als Ausdehnungscoefficient des Glases wurde zur Berechnung der Volumina bei höhern Temperaturen der Werth

0,000 025 angenommen. Das Volumen der Ballons bis zum Theilstrich 10 wurde als Normalvolumen angenommen, das Verhältniss der Volumina der drei Ballons, das des kleinsten gleich 1 gesetzt, ist dort:

$$1 : 2,107 : 4,086.$$

Die Gewichtsmengen der Flüssigkeiten wurden deshalb für die verschiedenen Ballons stets so genau wie möglich in diesem Verhältnisse genommen. Wie schon erwähnt, wurden die Flüssigkeiten in kleinen Gläschen mit eingeschliffenen Stöpseln abgewogen. Da es nicht möglich ist, Gläschen zu erhalten, deren Volumina genau in dem verlangten Verhältnisse stehen, so wurden die Volumina anfangs mit in die Gläschen gebrachten Glasstäbchen, später als sich das als unpraktisch erwies, weil die Flüssigkeit zwischen den Stäbchen sehr schwer verdampfte, mit Quecksilber abgeglichen. Es gelang auf diese Weise bei sorgfältiger Füllung, die Gläschen ohne jedes Luftbläschen zu füllen und ebenso ohne Luft in den Ballon zu bringen.

Bei der Berechnung des Dampfvolumens wurde selbstverständlich das Volumen des Glases, und wenn sich die Gläschen nicht vom Quecksilber entleerten, dasjenige des in dieselben gefüllten Quecksilbers in Abzug gebracht.

In den vierten Ballon wurde dann, damit er stets mit gesättigtem Dampf gefüllt war, eine überschüssige Menge von Flüssigkeit gebracht; das Volumen desselben war gleich dem von Nr. III, es wurde ihm etwa die gleiche Menge Flüssigkeit gegeben wie dem Ballon I.

Nachdem der Apparat zusammengestellt, in das Flüssigkeitsbad eingesetzt und die erforderlichen Verbindungen zum Manometer und der Luftpumpe gemacht waren, wurde das Flüssigkeitsbad soweit erhitzt, eventuell unter Verdünnung oder Verdichtung der Luft im Innern des Apparates, bis die Dämpfe in den drei zur Messung des Dampfvolumens bestimmten Ballons merklich überhitzt waren, sodass also der Druck der Dämpfe erheblich kleiner war als in dem mit gesättigtem Dampfe angefüllten Ballon, die Quecksilberniveaus in allen Ballons aber hinreichend tief unter dem Nullpunkte der Theilung in den Hälsen der Ballons standen.

Die Temperatur wurde dann constant erhalten; zu dem Zwecke waren die Schläuche, welche zu den Gaslampen führten, mit Niederschraubhähnen versehen, und der eine von uns regulirte unter steter Beobachtung der Thermometer den Gaszufluss derart, dass die Temperatur während der ganzen Dauer der Beobachtungsreihe nur um etwa 0,1 bis 0,2°, bei den einzelnen etwa 5 Minuten dauernden Versuchen nur um einige hundertstel Grad schwankte. Zur Temperaturbestimmung diente ein Quecksilberthermometer, dessen Gefäss sich in der Mitte zwischen den vier Ballons befand, und welches, ausser bei den Versuchen mit Aether, welche bei einer unter 40° liegenden Temperatur angestellt wurden, stets bis zum Theilstrich 40° eintauchte. Ein zweites in das Bad eingesenktes Thermometer diente zur Controle, dass die Temperatur der durch eine Rührvorrichtung lebhaft bewegten Flüssigkeit überall die gleiche war. Die Rührvorrichtung bestand aus einem doppelten, den ganzen Apparat umgebenden Rahmen, der durch eine kleine Dampfmaschine 20—25 mal in der Minute auf und nieder bewegt wurde.

Das zu den Temperaturbestimmungen dienende Thermometer war sorgfältig mit dem Luftthermometer verglichen und dabei die Vorsicht beobachtet, dass bei dieser Vergleichung das Quecksilberthermometer stets genau so in das Bad eingetaucht wurde, wie es auch bei den Messungen der Fall war. Nach diesen Vergleichungen wurde für das Quecksilberthermometer eine Tabelle entworfen, welche dessen Angaben auf das Luftthermometer reducire.

Alle Temperaturangaben beziehen sich somit auf das Luftthermometer.

War die Temperatur hinreichend lange constant, sodass die Stände der verschiedenen Quecksilberniveaus sich nicht mehr änderten, so wurde mit einem Kathetometer der Stand der Niveaus im Manometer, in den zwei Ballons und in dem Gefäss des Apparates bestimmt und gleichzeitig der Theilstrich im Halse der drei Ballons beobachtet, bis zu welchem der Dampfraum reichte. Letzterer wurde gleichzeitig von dem zweiten Beobachter zur Controle mit freien Augen abgelesen.

Bei Drucken bis zu etwa 1,5 Atmosphären liessen sich die Quecksilberniveaus von einem Beobachter ablesen; bei höhern Drucken geschahen die Ablesungen mit zwei Kathetometern, von denen das eine auf einem festen Unterbau etwa 1 m höher aufgestellt war als das andere.

Nach beendigter Ablesung wurde der Druck im Innern des Apparates vergrössert, somit das Volumen des Dampfes verkleinert und wieder nach hinreichend langem Warten Druck und Volumen des Dampfes in den Ballons bestimmt. Wir gingen, wie erwähnt, ursprünglich von der Ansicht aus, dass der Druck der Dämpfe in sämmtlichen Ballons gleich, und gleich dem des gesättigten Dampfes werde, wenn der Dampf aus dem Zustande der Ueberhitzung in den der Sättigung übergehe, es sollte deshalb bei schrittweiser Compression, eventuell damit abwechselnder Ausdehnung, das Volumen des Dampfes in jedem Ballon aufgesucht werden, bei welchem der Dampf gerade die Maximalspannung erreicht. Schon die ersten Messungen ergaben aber, dass die Dämpfe sich nicht so verhalten, dass sie bereits einen deutlichen Beschlag an den Wänden geben, wenn ihr Druck noch erheblich kleiner ist, als der des gesättigten Dampfes. Es wurde deshalb in der angegebenen Weise von da ab das Volumen zu bestimmen versucht, bei welchem der erste Beschlag an den Wänden sichtbar wurde, dann aber noch weiter comprimirt und Druck und Volumen beobachtet, um sicher bis in die Sättigung herein zu kommen.

Auch wenn die Wände und Quecksilberflächen schon dick beschlagen waren, erreichte der Druck der Dämpfe noch nicht den des gesättigten Dampfes, indess gab sich die eingetretene Sättigung doch dadurch zu erkennen, dass bei weiterer Compression der Druck des Dampfes nur sehr wenig mehr zunahm, viel weniger als bei gleicher Verminderung des Volumens, wenn der Beschlag noch nicht eingetreten war. Dieses annähernde Constantwerden des Druckes ist daher ein weiteres Kennzeichen der eingetretenen Sättigung, welches geeignet ist, das Eintreten des Beschlages zu controliren.

§ 3. Bevor wir zur Mittheilung der Versuche übergehen, wird es gut sein, auf einen Umstand hinzuweisen, auf

den zur Erzielung richtiger Resultate sehr zu achten ist, nämlich auf die unter Umständen sehr geringe Geschwindigkeit, mit der die Verdampfung stattfindet. Wenn bei dem Sinken der Quecksilberniveaus in den Ballons die Gläschen zufällig so lagen, dass die Flüssigkeit zum Theil in denselben blieb, trotzdem durch die Ausdehnung der Flüssigkeit der Stopfen aus dem Halse entfernt war, so dauerte es oft Stunden lang, ehe bei ganz constant erhaltener Temperatur und ebenso constant erhaltenem Volumen der Druck im Innern des betreffenden Ballons constant wurde. Ganz besonders lange dauerte das, als wir noch die Abgleichung der Ballons mit Glasstäbchen vornahmen, zwischen denen dann die Flüssigkeit haftete. So ist bei einer Beobachtung vom 18. November 1879 notirt, dass erst zwei Stunden, nachdem die Temperatur im Bade auf $60,3^{\circ}$ gefallen, und die Quecksilberniveaus ziemlich tief in den Hälsen standen, in dem Ballon Nr. II der Druck constant wurde. Die Gläschen waren mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, und das Gläschen des Ballon Nr. II enthielt mehrere Glasstäbchen. Die Dämpfe waren stark überhitzt, denn nach zwei Stunden, als der Druck sich nicht merklich mehr änderte, war der Druck des Dampfes in Nr. II noch 13 mm kleiner als im gesättigten Ballon. In dem Ballon Nr. I war bei dieser selben Versuchsreihe der Schwefelkohlenstoff aus seinem Gläschen ausgeflossen, das Gläschen war dann beim Herabgehen des Quecksilbers in den Hals, dort wo die Kugel in den Hals übergeht, hängen geblieben, und an dem Gläschen haftete ein Tropfen Schwefelkohlenstoff. Trotzdem der Dampfraum dann so gross genommen war, dass der Dampf erheblich überhitzt war, konnte man den Flüssigkeitstropfen länger als eine halbe Stunde beobachten. Aehnliche Wahrnehmungen sind öfter gemacht worden; so ist am 24. November notirt, dass im Ballon No. I erst nach drei Stunden der Druck constant und 19 mm kleiner wurde als in dem mit gesättigtem Dampfe gefüllten Ballon, weil der Schwefelkohlenstoff aus seinem Gläschen nicht austreten konnte.¹⁾

1) Der hier erwähnte Umstand ist bei der Dampfdichtebestimmung nach der sonst so ingeniosen Methode des Herrn V. Meyer zu beachten.

Wenn die Flüssigkeiten aus den Gläschchen ausgeflossen waren und sich in flacher Schicht über dem Quecksilber verbreiteten, so lange dasselbe noch mit grosser Oberfläche in den Ballons sich befand, war eine solche Verzögerung der Verdampfung nicht zu beobachten.

1. Specifisches Volumen des Schwefelkohlenstoffdampfes.

§ 4. Wir untersuchten zunächst den Dampf des Schwefelkohlenstoffs und benutzten dazu zwei verschiedene Präparate, eins aus einer hiesigen Drogenhandlung, eins aus der chemischen Fabrik von Schuchardt in Görlitz. Die beiden Präparate ergaben sich als ganz gleich. Die Dampfdichte hinreichend weit vom Sättigungspunkte bei $91,69^{\circ}\text{C}$. und 619,3 mm Druck ergab sich sehr nahe gleich der theoretischen gleich 2,656.

Die Dampfspannungen waren nur um wenig grösser wie die von Regnault angegebenen, wie unter andern folgende Zahlen zeigen, die mit sehr verschiedenen Füllungen in dem stets überschüssigen Schwefelkohlenstoff enthaltenden Ballon gefunden wurden.

Tabelle I.

Temperatur	Druck des Dampfes beobachtet	Druck des Dampfes nach Regnault	Temperatur	Druck des Dampfes beobachtet	Druck des Dampfes nach Regnault
20,44	303,85	302,52	52,60	936,67	930,96
24,05	349,63	350,46	59,94	1169,59	1161,74
34,92	522,78	521,16	65,74	1383,49	1375,78
40,21	627,85	621,47	70,09	1563,72	1555,51
45,38	745,31	738,92	70,10*	1567,85	1556,00
49,70	852,54	848,68	75,55*	1814,67	1806,88
50,63	879,66	874,02	85,01*	2321,66	2314,48

Die drei mit einem Stern versehenen Beobachtungen sind mit dem Schuchardt'schen Schwefelkohlenstoff gemacht.

Man wird bei derselben am sichersten die Substanzen in Gläschchen bringen, die bei dem Einwerfen in den Dampflichte-Apparat zertrümmernt werden. Das vorgängige Einbringen von Asbest zum Schutze des Apparates bei Herabfallen des Gläschens ist darnach bei Anwendung von Flüssigkeiten nicht ratsam, da bei der Meyer'schen Methode ein sehr schnelles Verdampfen Bedingung des Gelingens ist.

sie schliessen sich, wie man sieht, den andern unmittelbar an. Zugleich lassen die Zahlen erkennen, dass unsere Präparate als dem Regnault'schen gleich zu erachten sind, so dass zu einer Vergleichung der beobachteten specifischen Volumina mit den nach der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung berechneten die Regnault'sche Spannungskurve und die Regnault'schen Werthe der Verdampfungswärmen verwandt werden können.

§ 5. Um die nachfolgenden Tabellen vollständig übersehen zu können, lassen wir zunächst eine Beobachtungsreihe so folgen, wie die Werthe direkt erhalten wurden. Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon I 1,3429 g Ballon II 0,6937 g Ballon III 0,3306 g.

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Columne unter t die Temperatur angegeben, wie sie als Mittel aus etwa vier Beobachtungen erhalten wurde, während die in derselben Horizontalreihe stehenden Messungen gemacht wurden, unter p_s die Spannung des Dampfes in dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff enthaltenden Ballon, die folgenden Columnen ergeben unter p die gleichzeitig in den verschiedenen Ballons beobachteten Drucke, unter v die beobachteten Volumina und unter $s.v.$ das specifische Volumen des Schwefelkohlenstoffdampfes ausgedrückt in Grammen und Cubikcentimetern.

Tabelle II.

t	p_s	Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
		p	v	$s.v.$	p	v	$s.v.$	p	v	$s.v.$
45,290	741,84	732,0	461,37	343,3	732,7	241,19	347,4	715,5	117,93	356,4
45,309	743,29	736,7	459,67	342,0	737,3	239,81	345,4	723,3	116,81	353,0
45,388	744,88	737,1	457,69	340,5	741,2	238,55	343,6	729,4	115,24	348,3
45,364	744,59	738,4	455,91	339,2	742,9	237,13	341,5*	734,5	114,81	347,0
45,408	746,65	740,2	454,44	338,1*	744,8	235,77	339,6*	740,1	114,02	344,6
45,479	748,33	742,0	453,26	337,2*	746,3	234,60	337,9*	744,2	113,39	342,7*
45,418	746,76	742,9	452,07	336,4*	744,8	233,52	336,3*	744,2	112,21	339,1*
45,410	746,14	742,1	451,35	335,8*	744,4	232,61	335,0*	745,1	111,05	335,6*
45,388	745,31	Mittel								

Bei den zuerst mit einem Stern bezeichneten Beobachtungen wurde in jedem Ballon der Beschlag beobachtet.

In den nachfolgenden Tabellen sind alle Angaben auf die mittlere Beobachtungstemperatur und den mittlern Sättigungsdruck reducirt. Eine Correction an den direkt beobachteten Volumina wurde bei der Kleinheit der Temperaturschwankung, etwa $0,2^{\circ}$, wie obige Tabelle zeigt, anzu bringen nicht für nöthig erachtet. Die beobachteten Drucke p wurden dagegen auf den mittlern Druck derart reducirt, dass zu denselben die gleiche Anzahl Millimeter addirt oder von denselben subtrahirt wurde, welche den beobachteten Sättigungsdruck von dem mittlern unterschied. In dieser Weise geht die angegebene Tabelle in folgende über:

Tabelle III.

$$t = 45,383 \quad p_s = 745,31$$

Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
735,5	461,37	343,3	736,1	241,19	347,4	718,9	117,93	356,4
738,7	459,67	342,0	739,3	239,81	345,4	725,4	116,81	353,0
737,5	457,69	340,5	741,6	238,55	343,6	729,9	115,24	348,3
739,2	455,91	339,2	743,7	237,13	341,5*	735,2	114,81	347,0
738,8	454,44	338,1*	743,4	235,77	339,6*	738,7	114,02	344,6
739,0	453,26	337,3*	743,2	234,60	337,9*	741,2	113,39	342,7*
741,4	452,07	336,4*	743,4	233,52	336,3*	742,8	112,22	339,0*
741,3	451,35	335,8*	743,6	232,61	335,0*	744,3	111,05	335,6*

Als specifisches Volumen nahmen wir das Volumen des Dampfes, wenn sich der erste Beschlag zeigt. Dasselbe ist somit bei $45,383^{\circ}$ C. aus den Beobachtungen in:

Ballon I	Ballon II	Ballon III	Mittel
338,1	341,5	342,7	340,8

Als mittlerer Druck p_c , bei welchem in den verschiedenen Ballons der erste Beschlag beobachtet wurde, ergibt sich $p_c = 741,22$, und das Verhältniss zwischen dem Condensationsdruck und dem Sättigungsdruck:

$$\frac{p_c}{p_s} = 0,9946.$$

§ 6. Nach den im vorigen Paragraphen gemachten Bemerkungen sind die nachfolgenden Tabellen, welche sämmtliche Beobachtungen mit Schwefelkohlenstoff enthalten, ohne weiteres verständlich. Nur möge bemerkt werden, dass die

beiden letzten Beobachtungsreihen, bei den Temperaturen $75,55^{\circ}$ und $85,01^{\circ}$ nur mit den Ballons Nr. II und Nr. III gemacht wurden, weil inzwischen der Ballon Nr. I zerbrochen war. Da die bis dahin vorliegenden Beobachtungen schon hinreichend den Beweis geliefert hatten, dass eine Abhängigkeit des spezifischen Volumens von der Grösse der Gefässe, somit auch eine Adhäsion des Dampfes an den Wänden nicht zu erkennen war, so erschien es überflüssig, den Ballon durch einen andern gleicher Grösse zu ersetzen. Es wurde deshalb die eine Hülse des Apparates mit einem Eisenpfropfen dicht verschlossen.

Tabelle IV.

Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon I 1,6300 g Ballon II 0,8536 g Ballon III 0,4052 g
 $t = 52,175$ $p_s = 923,39$.

Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	$s.v.$	p	v	$s.v.$	p	v	$s.v.$
915,6	461,30	282,8	918,1	240,80	281,9	898,9	117,03	288,6
918,1	459,96	281,8	920,8	239,35	280,2*	904,8	116,17	286,5
918,4	458,80	281,2	921,3	238,73	279,4*	906,8	115,69	285,3
915,6	458,22	280,9	920,0	238,63	279,3*	905,7	115,69	285,3
920,2	457,99	280,8*	923,0	238,07	278,7*	910,6	115,42	284,6
921,5	457,74	280,6*	921,7	237,39	277,9*	912,5	115,08	283,8
921,1	457,42	280,4*	923,2	237,26	277,7*	912,8	115,06	283,7
919,8	457,07	280,2*	922,4	237,47	278,0*	911,9	114,87	283,3
922,9	456,54	279,9*	922,9	236,21	276,5*	917,1	114,76	283,0
920,9	455,65	279,3*	922,5	235,98	276,2*	—	—	—
922,8	455,09	279,0*	922,9	234,83	274,9*	921,5	114,37	282,1*

Das specifische Volumen ist aus den Beobachtungen in

Ballon I	Ballon II	Ballon III	Mittel
280,8	280,2	282,1	281,0

Der Condensationsdruck ergibt sich 920,8. Verhältniss des Condensationsdrucks zum Sättigungsdruck:

$$\frac{p_e}{p_s} = 0,9972.$$

Tabelle V.

Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon I 1,6876 g Ballon II 0,8710 g Ballon III 0,4153 g
 $t = 53,527$ $p_s = 962,99$.

Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.	p	v	s. v.
958,4	457,33	270,8	958,5	236,72	271,6	949,2	114,14	274,6
957,8	457,33	270,8	956,9	236,43	271,2	947,7	114,00	274,3
959,4	456,86	270,5*	958,6	236,17	270,9	950,1	113,59	273,3
958,6	456,09	270,0*	958,6	235,56	270,2	951,3	113,26	272,5
960,8	455,05	269,4*	961,4	234,71	269,2*	956,7	113,01	271,9
959,2	453,98	268,8*	961,3	234,07	268,5*	956,8	112,20	270,0
960,1	453,86	268,7*	961,4	233,94	268,4*	959,3	112,40	270,7
960,1	453,20	268,3*	961,7	233,31	267,8*	960,1	111,86	269,1*
—	—	—	—	—	—	960,1	111,63	268,6*
—	—	—	—	—	—	960,7	110,49	265,9*
Ballon I			Ballon II			Ballon III		
S. V. = 270,5			269,2			269,1		

Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.	p	v	s. v.
1319,8	458,93	198,8	1324,5	240,24	200,1	1317,3	116,20	202,5
1322,7	457,75	198,3	1327,4	238,12	198,3*	1324,1	116,42	203,0
1325,4	457,04	198,0*	1327,0	237,18	197,5*	1324,0	116,73	203,6**
1324,9	456,88	197,9*	1327,2	237,30	197,6*	1323,5	115,67	201,6
1324,1	456,58	197,8*	1325,6	236,76	197,2*	1323,5	114,84	200,2
1322,9	455,25	197,2*	1326,3	234,30	195,1*	1325,4	118,28	197,4*
1323,6	452,22	195,9*	1326,3	233,09	194,1*	1326,3	111,79	194,8*

Im Ballon I fällt das langsame Wachsen des Druckes mit der ersten Beobachtung des Beschlages zusammen, ebenso in Ballon II, in Ballon III wird dagegen der Druck schon constant bei dem Volumen 203,6. Wir erhalten darnach:

Ballon I	Ballon II	Ballon III	Mittel
S. V. = 198,0	198,3	203,6	200,0

$$p_e = 1325,6 \quad \frac{p_e}{p_s} = 0,9977.$$

Tabelle VIII.

Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon I 2,482 g	Ballon III 0,620 g
$t = 66,956^\circ$	$p_s = 1430,93$

Ballon Nr. I			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
1417,1	463,03	186,4	1398,6	118,93	191,7
1425,4	459,86	185,1**	1416,3	117,71	189,7
1426,1	457,79	184,3	1423,2	116,83	188,3
1420,0	456,17	183,6	1422,2	116,59	187,9
1424,9	455,37	183,3*	1428,9	116,03	187,0**
1426,0	455,00	183,2*	1428,6	114,86	185,1*
1428,8	455,18	183,2*	1429,6	114,97	185,3*
1428,3	454,66	183,0*	1428,6	114,06	189,8*

Nach der Beobachtung des Beschlages würde sich als specifisches Volumen ergeben aus Ballon I 183,3, aus Ballon III 185,1. Indess wird der Druck schon bei den mit einem Doppelstern versehenen Beobachtungen nahezu constant, somit würden diese als specifisches Volumen des gesättigten Dampfes 185,1 und 187,0, im Mittel 186,0 ergeben.

Das Verhältniss $\frac{p_e}{p_s}$ ist 0,9971, sowohl wenn man von den doppelgesterten als von den Beobachtungen ausgeht, bei denen zuerst Beschlag gesehen wurde.

Tabelle IX.

Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon I 2,6272 g Ballon II 1,3497 g Ballon III 0,6424 g
 $t = 70,085^{\circ}$ $p_s = 1563,72$.

Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
1543,6	457,19	174,0	1540,6	235,83	174,7	1531,6	113,04	176,0
1548,3	455,95	173,6	1546,5	234,98	174,1	1539,1	112,46	175,1
1558,4	453,70	172,7*	1558,9	233,51	173,1*	1554,8	111,43	173,5
1557,8	453,36	172,6*	1558,6	233,32	172,9*	1554,4	111,28	173,2
1560,1	453,00	172,4*	1562,0	233,14	172,7*	1559,2	111,28	173,2*
1556,7	452,65	172,2*	1558,9	232,91	172,0*	1555,8	111,14	173,0*
1558,2	452,05	172,1*	1560,3	232,31	172,1	1559,6	110,57	172,1*
1559,5	451,69	171,9*	1563,2	232,36	172,2	1560,8	110,29	171,7*

Ballon I	Ballon II	Ballon III	Mittel
S. V. = 172,7	173,1	173,2	173,0
$p_c = 1558,8$	$\frac{p_c}{p_s} = 0,9969$		

Die folgenden Werthe des specifischen Volumens des Schwefelkohlenstoffdampfes sind mit einem andern Präparate erhalten, welches von Herrn Schuchardt in Görlitz bezogen wurde. Die mit diesem Präparate erhaltenen Spannungen der gesättigten Dämpfe schlossen sich nach § 4 den mit dem andern Präparate erhaltenen Spannungen sehr gut an.

Tabelle X.

Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon I 2,6338 g Ballon II 1,3617 g Ballon III 0,6459 g
 $t = 70,095^{\circ}$ $p_s = 1567,85$.

Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
1553,2	457,36	173,6	1552,8	236,39	173,6	1540,7	113,40	175,5
1555,9	455,26	172,8	1559,1	235,30	172,8	1550,8	112,67	174,4
1560,3	453,38	172,2	1563,1	233,64	171,6*	1559,1	111,96	173,3
1560,9	452,90	172,0*	1563,2	233,04	171,1*	1560,6	111,55	172,7
1561,7	452,85	171,9*	1563,9	233,04	171,1*	1561,6	111,53	172,6*
1562,6	452,37	171,7*	1565,3	232,83	171,0*	1563,5	111,39	172,4*
1563,0	451,18	171,3*	1563,9	231,68	170,2*	1563,5	109,78	170,9*

Ballon I	Ballon II	Ballon III	Mittel
S. V. = 172,0	171,6	172,6	172,1
$p_c = 1561,9$	$\frac{p_c}{p_s} = 0,9962$		

Tabelle XI.

Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon II 1,5924 g Ballon III 0,7578 g

$$t = 75,552^{\circ} \quad p_s = 1814,87.$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
176,0					
175,1	1799,2	241,56	151,7	1780,2	116,11
173,5	1805,8	239,56	150,4*	1788,7	115,45
173,2	1809,5	238,16	149,6*	1797,6	114,90
173,2*	1808,7	236,52	148,5*	1803,2	114,51
173,0*	1810,1	235,80	148,0*	1806,1	113,94
172,1*	1809,7	234,62	147,3*	1807,9	113,12
171,7*	1808,7	233,76	146,8*	1807,9	112,02

$$\text{Ballon II} \quad \text{Ballon III} \quad \text{Mittel} \quad p_c = 1805,9 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9953.$$

S. V. = 150,4 150,1 150,2

Tabelle XII.

Es enthielten an Schwefelkohlenstoff:

Ballon II 1,9515 g Ballon III 0,9231 g

$$t = 85,031^{\circ} \quad p_s = 2319,66.$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
2274,5	236,81	121,2	2264,6	112,92	122,2
2278,8	235,97	120,8	2269,3	112,36	121,6
2297,4	235,51	120,6	2289,9	111,79	121,0
2309,7	234,59	120,1	2303,5	111,44	120,6
2314,7	233,23	119,4*	2311,2	110,73	119,9*
2314,6	232,18	118,9*	2312,6	109,24	118,2*
2313,3	231,95	118,8*	2309,6	108,89	117,9*

$$\text{Ballon II} \quad \text{Ballon III} \quad \text{Mittel} \quad p_c = 2312,9 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9972.$$

S. V. = 119,4 119,9 119,6

§ 7. Betreffs des in den vorstehenden Tabellen niedergelegten Beobachtungsmaterials sei an dieser Stelle nur darauf aufmerksam gemacht, dass dasselbe eine Abhängigkeit des spezifischen Volumens der gesättigten Dämpfe von der Grösse der Gefässe, in denen dasselbe gemessen wird, nicht erkennen lässt. Eine messbare Vergrösserung der Dampfdichten in diesen Gefässen infolge der Adhäsion des Dampfes an den Gefäßwänden findet demnach nicht statt.

Dagegen zeigt sich, dass eine Condensation des Dampfes stets schon eintritt, ehe der Druck des Dampfes gleich demjenigen geworden ist, den der Dampf bei der Berührung mit einem erheblichen Ueberschuss von Flüssigkeit zeigt. Im Mittel ist der Druck, bei welchem die Condensation schon beginnt, um etwa 0,33 Proc. kleiner als die Sättigungsspannung, eine Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Temperatur lässt sich nicht erkennen.

Bevor wir auf eine Vergleichung der beobachteten spezifischen Volumina mit den nach der Clapeyron-Clausi'schen Gleichung aus den Régnault'schen Beobachtungen sich ergebenden eingehen, wird es gut sein, die Beobachtungen auch für die übrigen Flüssigkeiten mitzutheilen.

2. Specifisches Volumen des Chloroformdampfes.

§ 8. Das zu den Messungen benutzte Chloroform war von Hrn. Schuchardt in Görlitz bezogen. Die Dampfdichte ergab sich:

bei 89,05° C. und 442,9 mm Druck gleich 4,149	} 4,156
„ 94,81° „ „ 449,5 „ „ „ 4,163	

sehr nahe entsprechend der theoretischen Dampfdichte 4,138.

Die von uns erhaltene Curve der Spannungen des gesättigten Dampfes weicht nicht unerheblich von der Regnault'schen ab, die Spannungen sind unter 53° grösser, über 53° kleiner als die Regnault'schen, wie Tabelle XIII erkennen lässt.

Tabelle XIII.

<i>t</i>	Druck des Chloroformdampfes beob. <i>p</i>	nach R. <i>p_i</i>	$\frac{p}{p_i}$	$\frac{p}{p_i}$ ber.
22,06	181,65	176,03	1,032	—
33,17	286,12	280,23	1,021	—
43,64	421,93	419,63	1,006	—
53,56	601,01	601,26	1,000	—
58,18	705,58	708,65	0,996	0,992
68,81	985,38	1001,73	0,984	0,985
79,27	1339,33	1374,69	0,974	0,977
85,96	1618,53	1665,57	0,971	0,972
87,87	1705,60	1760,64	0,969	0,971
98,46	2249,57	2330,95	0,965	0,964
99,14	2288,00	2373,15	0,964	0,963

Die in der letzten Columne als berechnet angegebenen Werthe sind nach der Formel:

$$\frac{p}{p_1} = 1,0326 - 0,000\,7008t$$

berechnet, sie zeigen, dass diese Gleichung, von welcher später Gebrauch gemacht werden wird, unsere Beobachtungen, bezogen auf die von Regnault, innerhalb der Genauigkeitsgrenzen $58,18^\circ$ und $99,14^\circ$ wiedergibt.

Ein anderes von Hrn. Landolt selbst dargestelltes und uns freundlichst überlassenes Präparat zeigte wesentlich dieselbe Dampfspannung; dasselbe wurde zu einigen später zu besprechenden Versuchen benutzt.

§ 9. Die Messungen des specifischen Volumens des Chloroformdampfes wurden, mit Ausnahme der ersten, nur mit den Ballons II und III ausgeführt, da nach der ersten Messung der Ballon I abbrach.

Tabelle XIV.

Es enthielten an Chloroform:

Ballon I 1,8845 g Ballon II 0,9727 g Ballon III 0,4617 g

$$t = 58,18^\circ \quad p_s = 705,58.$$

Ballon Nr. I			Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.	p	v	s. v.
687,2	459,91	244,0	686,8	238,80	245,5	670,0	116,17	251,6
690,6	458,21	243,0	690,9	237,39	244,0	680,2	115,09	249,2
691,3	456,10	242,0*	690,7	235,45	242,0*	685,2	113,87	246,6
691,6	458,70	240,7*	690,9	233,70	240,3*	689,5	113,06	244,8
691,4	452,52	240,0*	690,9	232,74	239,2*	690,8	112,56	243,8*
691,4	451,43	239,6*	691,2	232,27	238,8*	691,6	111,35	241,1*
691,5	454,85	241,3*	691,4	231,23	237,7*	691,4	109,81	237,8*

Ballon I	Ballon II	Ballon III	Mittel
S. V. = 242,0	242,0	243,8	242,6

$$p_c = 690,9 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9785.$$

Tabelle XV.

Es enthielten an Chloroform:

Ballon II 1,3505 g Ballon III 0,6422 g

$$t = 68,81^\circ \quad p_s = 985,38.$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
970,4	238,83	176,0	957,4	116,20	180,9
971,9	238,05	176,2	960,9	115,64	180,0
971,8	236,54	175,1*	966,3	114,79	178,7
972,2	235,19	174,1*	968,5	113,91	177,4
972,2	234,17	173,4*	969,7	112,92	175,8*
972,6	233,08	172,6*	970,7	111,47	173,6*
972,5	231,54	170,7*	971,3	109,58	170,6*

$$\text{Ballon II} \quad \text{Ballon III} \quad \text{Mittel} \quad p_c = 970,7 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9852 \\ S. V. = 175,1 \quad 175,8 \quad 175,45$$

Tabelle XVI.

Es enthielten an Chloroform:

Ballon II 1,7492 g Ballon III 0,8399 g

$$t = 79,27^\circ \quad p_s = 1339,33.$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
1302,7	235,90	134,9	1296,4	114,15	135,9
1308,7	234,96	134,3	1304,9	113,32	134,9
1321,1	232,44	132,9*	1319,9	111,46	132,7
1329,3	231,41	132,3*	1324,5	110,04	131,0*
1323,3	231,09	132,1*	1324,6	109,21	130,0*

$$\text{Ballon II} \quad \text{Ballon III} \quad \text{Mittel} \quad p_c = 1322,8 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9877. \\ S. V. = 132,9 \quad 131,0 \quad 131,95$$

Tabelle XVII.

Es enthielten an Chloroform:

Ballon II 2,1853 g Ballon III 1,0381 g

$$t = 85,96^\circ \quad p_s = 1618,5.$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
1603,1	242,23	110,9*	1580,0	117,47	113,1
1608,7	241,01	110,2*	1591,3	116,94	112,6
1607,9	240,07	109,8*	1594,4	116,62	112,3
1608,1	239,07	109,4*	1596,5	116,14	111,8
1606,7	237,05	108,5*	1602,6	114,98	110,7*
1608,1	235,40	107,6*	1607,5	113,45	109,2*
—	—	—	1607,7	112,90	108,7*

$$\text{Ballon II} \quad \text{Ballon III} \quad \text{Mittel} \quad p_c = 1602,9 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9903. \\ S. V. = 110,9 \quad 110,7 \quad 110,8$$

Tabelle XVIII.

Es enthielten an Chloroform:

Ballon II 2,1934 g Ballon III 1,0413 g

 $t = 87,87^\circ$ $p_s = 1705,60$.

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
1676,4	233,15	106,3	1673,9	110,90	106,5
1683,6	232,12	105,8	1683,3	110,04	105,7
1688,7	230,55	105,1*	1688,7	108,12	103,9*

Ballon II Ballon III Mittel $p_c = 1688,7$ $\frac{p_c}{p_s} = 0,9900$.
S. V. = 105,1 103,9 104,5

Tabelle XIX.

Es enthielten an Chloroform:

Ballon II 2,8679 g Ballon III 1,3568 g

 $t = 98,456^\circ$ $p_s = 2249,57$.

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
2226,7	233,21	81,14	2221,8	110,64	81,46
2236,6	231,49	80,64*	2236,0	109,43	80,57*
2240,0	230,79	80,39*	2240,0	108,49	79,88*

Ballon II Ballon III Mittel $p_c = 2236,3$ $\frac{p_c}{p_s} = 0,9945$.
S. V. = 80,64 80,57 80,61

Tabelle XX.

Die Ballons enthielten dieselbe Füllung wie bei der vorigen Reihe: $t = 99,139^\circ$ $p_s = 2288,00$.

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
2243,1	232,06	80,83	2241,2	109,98	80,97
2250,4	231,09	80,49	2251,3	109,33	80,49
2259,5	230,05	80,14	2262,9	108,71	80,04
—	—	—	2272,8	107,76	79,34*

Der Dampf im mittlern Ballon kam erst zur Sättigung, als das Quecksilberniveau sich oberhalb des Nullpunktes der Scala befand, weshalb das Volumen des Dampfes sich nicht

mehr bestimmen liess; im Ballon III dagegen bildete sich deutlich der Beschlag, als bei der letzten Compression das Quecksilberniveau vom Theilstrich 5 zum Theilstrich 2 der Scala gebracht wurde. Für das specifische Volumen des gesättigten Dampfes ergibt somit diese Beobachtung 79,34, für das Verhältniss des Condensationsdruckes zum Sättigungsdruck 0,9933.

3. Specifisches Volumen des Schwefeläther-Dampfes.

§ 10. Der Schwefeläther, den wir zu den Versuchen benutzten, war von einer hiesigen Drogenhandlung bezogen; für die Dampfdichte ergab sich 2,556, sie wurde bei 32,5° schon constant, als der Druck nur 30 mm kleiner war als der Sättigungsdruck. Die Spannung des gesättigten Dampfes war in allen Temperaturen, soweit wir dieselben verfolgten, grösser als die von Regnault gegebene, wie Tabelle XXI erkennen lässt.

Tabelle XXI.

<i>t</i>	Druck des Dampfes beob. <i>p</i>	Dampfes nach Regn. <i>p</i> ₁	$\frac{p}{p_1}$	$\frac{p}{p_1}$ ber.
24,00°	529,46	506,6	1,044	1,042
26,00	570,49	547,2	1,042	1,041
29,12	640,99	616,3	1,040	1,040
29,48	649,02	624,5	1,039	1,040
32,53	728,29	700,6	1,039	1,039
33,25	746,97	718,4	1,038	1,039
42,82	1041,19	1004,1	1,036	1,036
53,25	1453,87	1406,7	1,034	1,032
68,04	2250,97	2188,0	1,029	1,028
68,45	2270,53	2212,9	1,026	1,027

Die als berechnet angegebenen Werthe des Verhältnisses der beiden Spannungen ergeben sich aus der Gleichung:

$$p = p_1 (1,0494 - 0,000320t).$$

Die Gleichung stellt, wie man sieht, bis auf fast 0,1% die beobachteten Werthe durch die von Regnault gegebene Spannungskurve dar.

§ 11.

Tabelle XXII.

Es enthielten an Schwefeläther:

$$\begin{array}{l} \text{Ballon II } 0,6704 \text{ g} \\ t = 32,53^\circ \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Ballon III } 0,3131 \text{ g} \\ p_s = 728,33. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
712,7	239,86	357,7	696,0	115,81	369,9
714,8	238,68	356,0*	701,0	114,94	367,1
716,0	236,96	353,4*	706,4	113,95	363,7
716,5	235,00	350,5*	712,6	112,77	360,1*
717,0	233,37	348,1*	716,0	111,50	356,1*
717,5	231,93	345,9*	717,5	109,81	350,7*

$$\begin{array}{lll} \text{Ballon II} & \text{Ballon III} & \text{Mittel} \\ S. V. = 356,0 & 360,1 & 358,1 \end{array} \quad p_c = 713,7 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9800.$$

Tabelle XXIII.

Die Ballons hatten dieselbe Füllung:

$$t = 33,245^\circ \quad p_s = 746,99.$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
725,8	236,96	353,4	713,5	113,13	361,3
728,7	235,60	351,7	718,6	111,95	357,5
730,6	234,24	349,4	722,7	111,21	355,1
732,5	233,08	347,6*	728,7	110,38	352,5
733,2	231,93	345,9*	730,1	109,07	348,3

In dem Ballon III liess sich bei dieser Beobachtungsreihe kein Beschlag erkennen, die Beobachtungen in Ballon II liefern S. V. = 347,6 und $\frac{p_c}{p_s} = 0,9802$.

Tabelle XXIV.

Es enthielten an Schwefeläther:

$$\begin{array}{ll} \text{Ballon II } 0,9295 \text{ g} \\ t = 42,82^\circ \end{array} \quad \begin{array}{ll} \text{Ballon III } 0,4371 \text{ g} \\ p_s = 1041,19. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
1019,9	238,04	256,1	1002,9	113,76	260,2
1022,4	237,33	255,3	1007,5	113,25	259,1
1025,1	236,09	253,7	1013,3	112,53	257,4
1026,9	234,97	252,6*	1017,6	111,77	255,6
1028,3	233,66	251,3*	1022,0	110,86	253,6*
1028,7	232,52	250,1*	1024,4	109,73	251,2*
1029,2	231,53	249,0*	1024,8	108,49	248,1*

Ballon II Ballon III Mittel $p_c = 1024,5$ $\frac{p_c}{p_s} = 0,9847$.
S. V. = 252,6 253,6 253,1 $t = 53,25^\circ$ $p_s = 1453,87$.

Tabelle XXV.

Es enthielten an Schwefeläther:

$$\begin{array}{ll} \text{Ballon II } 1,2641 \text{ g} & \text{Ballon III } 0,6001 \text{ g} \\ t = 53,25^\circ & p_s = 1453,87. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
1422,8	237,67	189,6	1408,7	114,13	190,2
1425,9	236,64	187,2	1415,7	113,58	189,3
1430,9	235,59	186,4	1421,2	112,75	187,8
1433,8	234,54	185,5	1427,7	112,25	187,4
1443,3	233,47	184,7**	1439,4	111,56	185,9**
1446,0	232,61	184,0*	1442,8	110,48	184,1*
1446,7	231,68	183,3*	1444,0	109,14	181,8*

Der Beschlag wurde zuerst, aber sofort als starker Beschlag, notirt bei dem Volumen 184,0 und 184,1, die langsame Zunahme des Druckes beginnt indess schon bei den vorhergehenden mit einem Doppelstern bezeichneten Beobachtungen. Eben deshalb ist wohl richtiger als das spezifische Volumen zu setzen aus Ballon II 184,7, aus Ballon III 185,9, Mittel 185,3, $p_c = 1441,4$, $\frac{p_c}{p_s} = 0,9913$.

Tabelle XXVI.

Es enthielten an Schwefeläther:

$$\begin{array}{ll} \text{Ballon II } 1,9094 \text{ g} & \text{Ballon III } 0,8962 \text{ g} \\ t = 68,041^\circ & p_s = 2250,97. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
2197,6	236,40	123,6	2181,6	111,66	124,4
2202,0	236,23	123,5	2186,4	111,49	124,2
2204,8	234,96	122,8*	2193,2	110,81	123,4
2208,4	232,80	121,8*	2200,7	109,38	121,9*
Ballon II S. V. = 122,8	Ballon III 121,9	Mittel 122,4	$p_c = 2202,8$	$\frac{p_c}{p_s} = 0,9780.$	

9847.

Tabelle XXVII.

Es enthielten an Schwefeläther:

$$\begin{array}{ll} \text{Ballon II } 1,9144 \text{ g} & \text{Ballon III } 0,9112 \text{ g} \\ t = 68,45^\circ & p_s = 2270,53. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
2216,0	235,55	122,8	2207,5	112,71	123,5
2217,2	234,73	122,4	2211,1	112,24	123,0
2224,6	233,71	121,9	2220,9	111,67	122,4
2230,9	232,85	121,4	2229,5	111,09	121,7
2237,3	231,74	120,9*	2238,9	110,52	121,1*
2241,3	230,64	120,3*	2245,6	109,84	120,4*
2242,8	229,80	119,9*	2248,8	109,38	119,9*
Ballon II S. V. = 120,9	Ballon III 121,1	Mittel 121,0	$p_c = 2238,1$	$\frac{p_c}{p_s} = 0,9857.$	

4. Specifisches Volumen des Wasserdampfes.

§ 12. Das specifische Volumen des Wasserdampfes wurde von $1/2$ bis 3 Atmosphären verfolgt. Die angegebenen Maximalspannungen sind in den Temperaturen unter 100° die der Regnault'schen Spannungskurve, mit welcher unsere Beobachtungen innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler übereinstimmen. Oberhalb 100° benutzten wir die beobachtete Spannung gleichzeitig als Mittel der Temperaturbestimmung, sodass also die der beobachteten Spannung entsprechende Temperatur aus der Regnault'schen Curve entnommen wurde. Das Thermometer, welches nicht mit dem Luftthermometer verglichen war, diente bei diesen Beobachtungen nur zur Regulirung der Temperatur.

Tabelle XXVIII.

Es enthielten an Wasser:

$$\begin{array}{l} \text{Ballon II } 0,0686 \text{ g} \\ t = 80,10^\circ \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Ballon III } 0,0338 \text{ g} \\ p_s = 356,06. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
343,9	241,03	3513	339,9	120,55	3566
347,4	237,98	3469	347,0	117,69	3482
348,3	236,52	3447	350,0	116,32	3431
351,1	235,09	3427	353,6	114,68	3393*
353,5	233,80	3408*	356,0	113,09	3346*
352,7	232,59	3390*	355,1	111,38	3298*
353,4	231,15	3370*	356,0	109,58	3242*
Ballon II		Ballon III	Mittel	$p_c = 353,6$	$\frac{p_c}{p_s} = 0,9921.$
S. V. = 3408		3393	3400,5		

Tabelle XXIX.

Es enthielten an Wasser: Ballon II 0,0666 g Ballon III 0,0341 g. Im Ballon II blieb während der ganzen Dauer der Beobachtung der Ppropf im Halse des Wassergläschens stecken; es verdampfte deshalb nur ein Theil des Wassers, sodass mit diesem Ballon das Volumen des Dampfes nicht bestimmt werden konnte.

$$t = 80,56 \quad p_s = 362,84.$$

Ballon Nr. III		
<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
350,1	117,27	3439
352,0	115,94	3400
354,4	114,99	3369
358,8	113,70	3325*
360,9	109,53	3112*

$$\text{S. V.} = 3325 \quad p_c = 358,8 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9892.$$

Tabelle XXX.

Auch bei dieser und der folgenden Reihe, welche mit derselben Füllung gemacht wurde, blieb im Ballon II der Ppropf im Halse des Gläschens stecken. Der Ballon III enthielt 0,0478 g Wasser.

$$t = 89,694^\circ \quad p_s = 519,48.$$

Ballon Nr. III			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
497,4	119,30	2495	514,9	112,32	2350*
507,1	116,64	2440	518,2	111,10	2324*
512,5	114,05	2385**	518,5	109,43	2290*

Der Beschlag wurde zuerst beobachtet bei dem Volumen 2350, die langsame Zunahme des Druckes beginnt dagegen schon bei dem Volumen 2385. Man wird daher richtiger dieses als das specifische Volumen nehmen. Dann ist:

$$p_c = 512,5 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9867.$$

Tabelle XXXI.

$$t = 90,363^\circ \quad p_s = 533,55.$$

Ballon Nr. III			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
508,0	117,44	2458	528,1	110,91	2320*
512,6	115,73	2421	530,3	109,19	2284*
522,2	114,18	2388	529,7	108,36	2267*
525,9	112,53	2354			

$$\text{S. V.} = 2320 \quad p_c = 528,1 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9897.$$

Tabelle XXXII.

Es enthielten an Wasser:

$$\begin{array}{ll} \text{Ballon II} & 0,1424 \text{ g} \\ t = 98,433^\circ & p_s = 718,40. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
715,6	240,39	1695*	709,6	118,82	1745
715,3	239,16	1680*	709,9	117,59	1726
716,0	238,16	1672*	712,1	116,47	1710*
716,1	236,76	1669*	713,5	115,45	1695*
—	—	—	716,8	113,44	1665*

$$\text{Ballon III} \quad \text{S. V.} = 1710 \quad p_c = 712,1 \quad \frac{p_c}{p_s} = 0,9910.$$

Da Ballon II noch bei dem grössten Volumen Beschlag zeigt, wird man das specifische Volumen nur aus Ballon III nehmen dürfen.

Tabelle XXXIII.

Es enthielten an Wasser:

$$\begin{array}{l} \text{Ballon II } 0,1409 \text{ g} \\ t = 99,842^\circ \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Ballon III } 0,0674 \text{ g} \\ p_s = 755,65. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
729,3	239,16	1697	722,5	118,19	1752
745,3	234,80	1666**	741,1	113,66	1685
744,0	233,56	1657	743,0	112,31	1666**
747,0	232,31	1648*	747,3	110,18	1635*
747,1	231,09	1640*	747,1	108,89	1615*
Ballon II	Ballon III	Mittel		$p_c = 744,2$	$\frac{p_c}{p_s} = 0,9890$
S. V. = 1666	1666	1666			

Der Beschlag wurde zuerst beobachtet bei 1648 und 1635, während im Ballon II die langsame Zunahme des Druckes schon bei dem Volume 1666 beginnt, ebenso in III.

Tabelle XXXIV.

Es enthielten an Wasser:

$$\begin{array}{l} \text{Ballon II } 0,1951 \text{ g} \\ t = 110,392^\circ \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Ballon III } 0,0926 \text{ g} \\ p_s = 1089,58. \end{array}$$

Ballon Nr. II			Ballon Nr. III		
p	v	s. v.	p	v	s. v.
1068,5	233,10	1219,7	1068,5	111,20	1200,9
1072,6	232,50	1216,8*	1073,2	110,89	1197,5*
1074,6	231,47	1210,7*	1077,8	110,00	1185,0*
1076,5	230,65	1206,7*	1079,7	108,91	1178,0*
Ballon II	Ballon III	Mittel		$p_c = 1072,9$	$\frac{p_c}{p_s} = 0,9812$
S. V. = 1216,6	1197,5	1207,05			

Zu den beiden folgenden Reihen mussten neue Ballons genommen werden, da die bisher benutzten nach diesen Versuchen verunglückten. Die neuen Ballons Nr. IV und Nr. V hatten fast genau denselben Inhalt wie Nr. III. Da sich bei allen bisherigen Versuchen herausgestellt hatte, dass der Werth des specifischen Volumens der Dämpfe nicht nach der Grösse der Gefässer sich verschieden ergab, glaubten wir, von der Anwendung von Ballons verschiedener Grösse Abstand nehmen zu dürfen.

Tabelle XXXV.

In der folgenden Reihe enthielt Ballon IV 0,1243 g, Ballon V 0,1230 g Wasser; die Beobachtung liess sich nur im Ballon V durchführen, da in dem andern der Stöpsel im Gläschen stecken blieb. In der letzten der Temperatur 134,58 entsprechenden Reihe liess sich aus demselben Grunde die Beobachtung nur in IV durchführen; derselbe enthielt 0,1910 g Wasser.

$$t = 119,488^{\circ} \quad p_s = 1467,03.$$

Ballon Nr. V		
p	v	s. v.
1423,3	114,46	930,6
1429,3	112,36	913,5
1444,5	110,87	901,4*
1455,1	106,81	868,4**
1455,0	105,61	850,6**

$$t = 134,58^{\circ} \quad p_s = 2325,12.$$

Ballon Nr. IV		
p	v	s. v.
2256,9	113,65	595,0
2268,2	113,05	591,6
2277,4	112,23	588,2
2291,0	110,73	580,3*
2289,5	110,65	579,3*
2297,8	107,85	563,6*

In der der Temperatur $119,488^{\circ}$ entsprechenden Reihe wurde bei dem Volumen 901,4 zweifelhaft Beschlag des Ballons notirt, während der erst später constant werdende Druck auf ein kleineres Volumen des gesättigten Dampfes hindeutet. Leider ist durch einen unglücklichen Zufall das nächst beobachtete Volumen so erheblich kleiner, dass der Werth 868,4 ohne Zweifel zu klein ist. Als wahrscheinlich richtigsten Werth des specifischen Volumens des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur werden wir daher etwa die Mitte zwischen diesen beiden Werthen, also etwa 885 zu setzen haben. Das Verhältniss des Condensationsdruckes zum Sättigungsdruck würde nach dem allerdings noch zweifelhaft beobachteten Beschlag 0,9840, nach dem constant gewordenen Druck 0,9912 sein. Ersterer Werth wird wahrscheinlich etwas zu klein, letzterer etwas zu gross sein; als wahrscheinlicheren Werth können wir auch hier das Mittel 0,9876 setzen.

Für die letzte Reihe ergibt sich zweifellos als specifisches Volumen des gesättigten Dampfes aus dem beobachteten Beschlag als untere Grenze der Werth 580,3, als Verhältniss des Condensationsdruckes zum Sättigungsdruck 0,9854.

5. Specifisches Volumen des Acetondampfes.

§ 13. Wir untersuchten zwei Präparate, beide aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin. Bei Berechnung der mit dem ersten Präparat durchgeführten Versuche ergab sich, dass die Dampfdichte desselben ganz erheblich zu klein war. Wir erhielten als Dichte des gesättigten Dampfes bei 62° den Werth 1,897, bei 91° den Werth 1,921, während die theoretische Dampfdichte 2,008 ist. Für die Dampfdichte weit von der Sättigung entfernt, nämlich bei $91,94^{\circ}$ und 787 mm Druck ergab dann auch eine nachträgliche Bestimmung den Werth 1,796. Nach Mittheilung des Hrn. Kahlbaum war dieses Aceton noch mit Methylalkohol und Acetaldehyd verunreinigt. Das zweite Präparat war aus Acetonnatriumbisulfid dargestellt und enthielt nach Angabe nur eine Spur Wasser. Die Dampfdichte dieses Präparates ergab sich bei $95,355^{\circ}$ und 743,25 mm Druck in der That sehr nahe gleich der theoretischen, nämlich gleich 2,014, also nur um 0,3 Prozent grösser. Die gemessenen Sättigungsspannungen stimmten mit denen von Regnault sehr gut überein, wir erhielten:

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>p₁</i> n. Regn.	$\frac{p}{p_1}$
60,133	867,19	864,79	1,0025
88,05	2089,23	2028,11	1,0054

Die Unterschiede können als innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegend betrachtet werden.

Tabelle XXXVI.

Ballon V enthielt an Aceton 0,2765 g.

$$t = 60,133^{\circ} \quad p_s = 867,19.$$

<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
827,7	115,59	417,4	856,8	111,46	402,5
848,6	118,65	410,4	861,7	111,03	401,0**
851,5	112,05	404,7	863,9	107,16	387,0**

Wir konnten in diesem Falle Beschlag nicht mit Sicherheit erkennen, der Gang der beobachteten Drucke lässt aber

keinen Zweifel, dass die vorletzte Beobachtung dem Volumen des gesättigten Dampfes entspricht, dasselbe wird somit 401,0. Für das Verhältniss des Condensationsdruckes zum Sättigungsdrucke ergibt sich der Werth 0,9936.

Tabelle XXXVII.

Ballon V enthielt an Aceton 0,6368 g.

$$t = 88,05^{\circ} \quad p_s = 2039,23.$$

<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>	<i>p</i>	<i>v</i>	<i>s. v.</i>
1983,3	115,55	181,5	2024,3	112,64	176,9**
1998,4	114,47	179,8	2028,7	111,42	175,0**
2007,8	113,67	178,5	2029,9	108,00	169,6**

Auch in diesem Falle war kein Beschlag zu erkennen, indess gibt auch hier der Gang der Drucke unverkennbar als specifisches Volumen 176,9, als Verhältniss des Condensationsdruckes zum Sättigungsdruck 0,9927.

§ 14. In den folgenden Tabellen stellen wir zur Uebersicht die erhaltenen Werthe der specifischen Volumina zusammen. Die Tabellen geben in Columne I die Temperaturen, in Columne II die Sättigungsdrucke p_s , in Columne III die Condensationsdrucke p_c , in IV die Verhältnisse beider, in V die Volumina V der Gewichtseinheit Dampf bei beginnender Condensation, Gramm-Cubikcentimeter, in VI die Dampfdichten Δ bezogen auf Luft. Letztere sind selbstverständlich mit den beobachteten Condensationsdrucken p_c berechnet. Um die von uns erhaltenen Dampfdichten mit den von Hrn. Herwig wesentlich nach derselben Methode erhaltenen zu vergleichen, sind in der Columne VII die Dampfdichten angegeben, wie sie aus der von Hrn. Herwig erhaltenen Relation berechnet werden:

$$\Delta_1 = \delta \cdot 0,0595 \sqrt{T},$$

worin Δ_1 die Dichte der gesättigten Dämpfe, δ die so genannte theoretische Dampfdichte und T die absolute Temperatur bedeutet. Columne VIII schliesslich gibt das Verhältniss der von uns gefundenen und der von Hrn. Herwig erhaltenen Werthe.

Tabelle XXXVIII.

1. Schwefelkohlenstoff.

<i>t</i>	<i>p_s</i>	<i>p_c</i>	$\frac{p_c}{p_s}$	<i>V</i>	<i>A</i>	<i>A₁</i>	$\frac{A_1}{A}$
45,38	745,31	741,2	0,9926	340,8	2,714	2,788	1,027
52,17	923,39	920,8	0,9972	281,0	2,706	2,817	1,041
58,53	962,99	960,3	0,9972	269,6	2,716	2,823	1,040
59,94	1169,59	1165,2	0,9973	224,6	2,740	2,850	1,040
64,24	1328,40	1325,6	0,9977	200,0	2,739	2,869	1,048
66,96	1430,93	1427,1	0,9971	186,0	2,758	2,881	1,044
70,09	1563,72	1558,8	0,9969	173,0	2,740	2,894	1,056
70,10	1567,85	1561,9	0,9962	172,1	2,749	2,894	1,053
75,55	1814,67	1805,9	0,9953	150,2	2,768	2,917	1,054
85,03	2319,66	2312,9	0,9973	119,6	2,788	2,956	1,060
Mittel		0,9967					

Man erkennt in dieser Tabelle zunächst, dass die Condensation des Schwefelkohlenstoffdampfes stets schon beginnt, wenn der Druck des Dampfes 0,9967 des Sättigungsdruckes beträgt.

Die nach der Relation des Hrn. Herwig berechneten Dichten sind stets etwas zu gross und wachsen dabei etwas rascher als die von uns beobachteten Dichten, wobei indess zu beachten ist, dass die Messungen des Hrn. Herwig nur bis etwas über eine Atmosphäre Druck sich erstrecken, während die raschere Zunahme der Dichte erst über zwei Atmosphären Druck merklich hervortritt. Bis zu einem Drucke von zwei Atmosphären lassen sich auch die von uns beobachteten Dichten durch die Relation:

$$A = \delta \cdot 0,0572 \sqrt{T}$$

darstellen; es ist die Herwig'sche Constante nur um 4 Proc. zu verkleinern.

Tabelle XXXIX.

2. Chloroform.

<i>t</i>	<i>p_s</i>	<i>p_c</i>	$\frac{p_c}{p_s}$	<i>V</i>	<i>A</i>	<i>A₁</i>	$\frac{A_1}{A}$
58,18	705,6	690,9	0,9785	242,60	4,255	4,481	1,053
68,81	985,4	970,7	0,9852	175,45	4,323	4,552	1,053
79,27	1339,3	1322,8	0,9877	131,95	4,347	4,621	1,063
85,96	1618,5	1602,9	0,9903	110,80	4,353	4,659	1,070
87,87	1705,6	1688,7	0,9900	104,50	4,405	4,677	1,062
98,46	2249,6	2236,3	0,9945	80,61	4,438	4,745	1,069
99,14	2288,0	2272,8	0,9933	79,34	4,445	4,750	1,068

Der Condensationsdruck des Chloroformdampfes ist ein etwas kleinerer Bruchtheil des Sättigungsdruckes als jener des Schwefelkohlenstoffs, zudem ist derselbe nicht ganz constant, sondern wächst mit steigender Temperatur stetig.

Auch hier sind die nach der Herwig'schen Relation berechneten Dichten etwas zu gross und wachsen rascher als die beobachteten, auch hier wird das raschere Wachsen bei einem 1000 mm übersteigenden Drucke merklich. Bis dahin könnte man die Relation mit der Constanten 0,0550 zur Wiedergabe auch der von uns gefundenen Werthe benutzen.

Tabelle XL.

3. Schwefeläther.

t	p_s	p_v	$\frac{p_v}{p_s}$	V	A	A_1	$\frac{A_1}{A}$
32,53	728,3	713,7	0,9800	358,1	2,574	2,658	1,033
33,25	747,0	732,5	0,9802	347,6	2,590	2,668	1,030
42,82	1041,2	1024,5	0,9847	253,1	2,622	2,709	1,033
53,25	1453,9	1441,4	0,9913	185,3	2,631	2,753	1,047
68,04	2251,0	2202,8	0,9780	122,4	2,718	2,815	1,036
68,45	2270,5	2238,1	0,9857	121,0	2,715	2,817	1,037
Mittel		0,9866					

Das Verhältniss des Condensationsdruckes zu dem Sättigungsdrucke ist hier wieder merklich constant, und zwar mit Berücksichtigung aller Werthe 0,9866; schliesst man den bei 53,25 erhaltenen Werth aus, der auffallend gross ist, so wird der Werth 0,9817. Der auffallend grosse Werth bei 53,25 bringt auch die Discontinuität in dem Verhältnisse unserer und der nach Hrn. Herwig berechneten Dichte hervor, denn die aus unserer Beobachtung sich ergebende Dichte erhält deshalb einen sehr kleinen Werth. Woran dieser Sprung liegt, vermögen wir nicht anzugeben, da sowohl die Beobachtung des Beschlagens in beiden Ballons als auch der Beginn der langsamten Druckzunahme zu demselben Werthe führen. Ein Beobachtungsfehler dürfte deshalb nicht anzunehmen sein, umsoweniger, da bei der ganzen am 8. Januar 1880 durchgeföhrten Beobachtungsreihe die Temperatur nur um $0,1^\circ$ geschwankt hat.

Das Verhältniss der von uns beobachteten zu den nach

Hrn. Herwig berechneten Dichten lässt hier nur eine sehr geringe Zunahme erkennen, man würde alle Dichten innerhalb der Genauigkeitsgrenzen durch die Relation wiedergeben können, wenn man die Constante derselben durch 0,0576 ersetze.

Tabelle XLII.

4. Wasser.

t	p_s	p_c	$\frac{p_c}{p_s}$	V	A	A_1	$\frac{A_1}{A}$
80,10	356,06	353,6	0,9921	3400,5	0,6325	0,6966	1,101
80,56	362,84	358,8	0,9892	3325,0	0,6384	0,6972	1,092
89,69	519,48	512,5	0,9867	2385,0	0,6389	0,7061	1,105
90,36	533,55	528,1	0,9897	2320,0	0,6387	0,7088	1,107
98,43	718,40	712,1	0,9910	1710,0	0,6574	0,7145	1,087
99,84	755,65	744,2	0,9890	1666,0	0,6481	0,7159	1,105
110,39	1089,58	1072,9	0,9812	1207,0	0,6437	0,7260	1,128
119,50	1467,03	1448,8	0,9876	885,0	0,6594	0,7346	1,114
134,58	2325,12	2291,0	0,9854	580,3	0,6605	0,7486	1,133
Mittel		0,9880					

Auch hier ist das Verhältniss des Condensationsdruckes zum Sättigungsdrucke als constant und gleich 0,988 zu betrachten. Die Relation des Hrn. Herwig gibt erheblich zu grosse Dichten, indess bis gegen 100°, soweit die Beobachtungen des Hrn. Herwig reichen, ist das Verhältniss der beiden Dichten annähernd constant, und wenn man die Herwig'sche Constante durch 0,0536 ersetzt, würden sich unsere Beobachtungen sehr gut durch diese Relation darstellen lassen. Ueber 100° wachsen die Dichten jedoch erheblich langsamer, als es nach jener Relation der Fall sein würde.

Tabelle XLIL

5. Aceton.

t	p_s	p_c	$\frac{p_c}{p_s}$	V	A	A_1	$\frac{A_1}{A}$
60,133	867,19	861,7	0,9936	401,0	2,076	2,181	1,050
88,050	2039,23	2024,3	0,9927	176,9	2,172	2,269	1,045
Mittel		0,9931					

Auch hier scheint $\frac{p_c}{p_s}$ constant zu sein; die Herwig'sche Relation gibt die beiden beobachteten Dichten um etwa

5 Proc. zu gross, dieselben würden mit der Constanten 0,0568 dargestellt werden.

Vergleich der Beobachtungen mit der Theorie.

§ 15. Nach den im Bisherigen dargelegten Beobachtungsresultaten ist selbst unter Voraussetzung der vollen Identität unserer und der Regnault'schen Präparate eine vollkommene Uebereinstimmung der nach der Clapeyron - Clausius'schen Gleichung berechneten und der beobachteten specifischen Volumina nicht zu erwarten. Der beobachtete Verdampfungsvorgang ist eben ein anderer als der von der Theorie vorausgesetzte. Die Theorie nimmt an, dass wenn die Gewichtseinheit Flüssigkeit sich bei einer gegebenen Temperatur unter dem der sogenannten Maximalspannung gleichen Drucke befindet, die Flüssigkeit durch fernere Wärmezufuhr verdampft, und dass wenn der Gewichtseinheit die sogenannte Verdampfungswärme zugeführt ist, dieselbe ganz in Dampf verwandelt sei. Der Versuch zeigt dagegen, dass bei constantem der Maximalspannung entsprechenden Drucke die Flüssigkeit nicht vollständig in Dampf übergeführt wird, dass ein gewisses Quantum erst dann zum Verdampfen kommt, wenn die Temperatur gesteigert oder der Druck vermindert wird; denn es schlägt sich bei Compression des Dampfes bereits ein Theil desselben nieder, ehe der Druck gleich jenem ist, welchen der mit einer überschüssigen Flüssigkeitsmenge in Berührung befindliche Dampf zeigt. Wir werden im zweiten Theile dieser Arbeit Versuche mittheilen, welche den Beweis liefern, dass es einer ganz erheblichen Compression des Dampfes, also eines erheblichen Ueberschusses an Flüssigkeit bedarf, ehe der Druck derjenige der sogenannten Sättigung wird, eines Ueberschusses von solcher Grösse, dass man die Abweichung von dem bisher angenommenen Verhalten des Dampfes nicht einem etwaigen Einfluss der Gefässwände zuschreiben kann. Die Theorie kann daher die beobachteten Werthe nur annähernd wiedergeben, um so näher, je näher das Verhalten des Dampfes dem in der Theorie vorausgesetzten kommt, je weniger also der Condensationsdruck von dem Sättigungsdrucke abweicht. Dies

vorausgesetzt, entsprechen unsere beobachteten den von der Theorie gelieferten Werthen hinreichend, mit Ausnahme des Chloroformdampfes und etwa desjenigen des Aceton.

Betreffs der Genauigkeit der von uns beobachteten Werthe, auf welche es bei einer solchen Vergleichung ankommt, möge nur bemerkt werden, dass sämmtliche Fehlerquellen, der Wägung, der Volumbestimmung, der Druckmessung, der Temperaturbestimmung vollständig zurücktreten gegen die Unsicherheit in der Schätzung des Momentes, in welchem der Beschlag beginnt, oder in welchem der Druck constant wird, resp. nur wenig mehr zunimmt. Wie gross diese Unsicherheit ist, das lässt sich nur schätzen. Die beste Unterlage zu dieser Schätzung bietet eine Vergleichung der in den verschiedenen Ballons bei der gleichen Temperatur bestimmten specifischen Volumina. Denn wie die Tabellen zeigen, tritt bei wachsender Compression des Dampfes bald in dem einen, bald in dem andern Ballon die Sättigung früher ein; jeder Ballon bietet daher eine von den übrigen unabhängige Beobachtungsreihe. Der Grad der Uebereinstimmung der in den verschiedenen Ballons erhaltenen Werthe gibt daher eine Schätzung der erreichten Genauigkeit. Eine Vergleichung der in den zahlreichen Tabellen mitgetheilten Werthe zeigt dann, dass nur in einem einzigen Falle, Tabelle VII, der Unterschied der geschätzten Werthe 3 Proc. beträgt, dass er nur selten 1 Proc. überschreitet, in der Regel unter 0,5 Proc. bleibt. Wir sind daher berechtigt, unsere Werthe als bis auf 1 Proc. genau zu halten, ja bei den Beobachtungen mit drei Ballons diese Unsicherheit noch als zu gross zu bezeichnen. Nur in den Fällen, wo die Beobachtungen lediglich in einem Ballon stattfanden, würde man als grössten Fehler den angeführten Unterschied von 3 Proc. für möglich halten müssen. Die Clapeyron-Clausiussche Gleichung lautet bekanntlich:

$$V = u + \frac{\lambda}{A \cdot T \cdot \frac{dp}{dt}}$$

worin V das der absoluten Temperatur T entsprechende specifische Volumen des Dampfes, λ die Verdampfungswärme,

$\frac{dp}{dt}$ der Differentialquotient der Spannung des gesättigten Dampfes, u das Volumen der Gewichtseinheit Flüssigkeit und A der Wärmewerth der Arbeitseinheit ist.

Hr. Zeuner hat in seinen Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie, zweite Auflage, die in diesen Gleichungen vorkommenden Grössen aus den Regnault'schen Beobachtungen berechnet und in Tabellen zusammengestellt, ebenso die Werthe $V - u$.

Da für Schwefelkohlenstoff unsere Spannungscurve mit der von Regnault gegebenen übereinstimmt, so haben wir für diesen die theoretischen Werthe von V einfach den Zeuner'schen Tabellen entnommen, indem wir die für unsere Temperaturen gehörigen Werthe durch das Newton'sche Interpolationsverfahren, und zwar unter Anwendung der Logarithmen der specifischen Volumina ableiteten.

Zwar hat Hr. Winkelmann vor kurzem¹⁾ neue Gleichungen für die Verdampfungswärmen berechnet, die sich den Beobachtungen Regnault's noch besser anschliessen; indess sind innerhalb der Temperaturen, für welche wir die specifischen Volumina bestimmt haben, die Unterschiede zwischen den von Hrn. Zeuner und Hrn. Winkelmann gegebenen Werthen nur klein, sodass wir eine Umrechnung der Zeuner'schen Werthe nicht für erforderlich hielten.

Tabelle XLIII stellt für Schwefelkohlenstoff die beobachteten und die theoretischen Werthe zusammen.

Tabelle XLIII.

t	V beob.	V ber.	V beob. V ber.	t	V beob.	V ber.	V beob. V ber.
45,38	340,8	344,2	0,9901	66,96	186,0	186,5	0,9973
52,17	281,0	280,4	1,0021	70,09	173,0	171,3	1,0099
53,53	269,6	270,5	0,9966	70,10	172,1	170,9	1,0070
59,94	224,6	224,9	0,9986	75,55	150,2	149,1	1,0074
64,24	200,0	198,6	1,0070	85,03	119,6	117,9	1,0144

Für Chloroform fanden wir eine andere Spannungscurve als Regnault, unsere Spannungen p liessen sich

1) Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 208 u. 358. 1880.

indess durch die Regnault'schen p_1 darstellen durch die Gleichung: $p = p_1 (1,0326 - 0,000 700 8 t)$.

Da Hr. Zeuner die Werthe $\frac{1}{p_1} \frac{dp_1}{dt}$ angibt, so lassen sich die erforderlichen Differentialquotienten am leichtesten in der Form:

$$\frac{dp}{dt} = p \left(\frac{1}{p_1} \frac{dp_1}{dt} - \frac{1}{1473,4 - t} \right)$$

berechnen.

Für die Verdampfungswärmen wenden wir die Regnault'schen an.

Tabelle XLIV enthält ausser t und V auch die der Berechnung zu Grunde gelegten Differentialquotienten und die Werthe von λ .

Tabelle XLIV.

t	$\frac{dp}{dt}$	λ	V ber.	V beob.	$\frac{V \text{ beob.}}{V \text{ ber.}}$	λ ber.
58,179	23,29	61,31	248,5	242,6	0,9762	59,86
68,809	30,16	60,23	182,8	175,5	0,9601	57,91
79,273	38,08	59,16	138,1	132,0	0,9558	56,55
85,931	44,09	58,47	115,7	110,8	0,9577	56,00
87,874	45,85	58,27	110,4	104,5	0,9465	55,16
98,456	56,38	57,17	85,5	80,6	0,9427	53,91
99,139	57,08	57,10	84,5	79,3	0,9385	53,59

Die beobachteten specifischen Volumina sind also nicht unerheblich kleiner, als die mit den Regnault'schen Werthen von λ berechneten, sie nehmen zudem auch rascher ab. Da indess unser Präparat nach seiner Spannungskurve von dem Regnault'schen sich unterscheidet, ist es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass die Regnault'schen Verdampfungswärmen ebenfalls für unser Präparat nicht gültig sind. Die Verdampfungswärmen des Chloroform, wie sie sich aus unseren Beobachtungen ergeben würden, sind unter λ ber. in obiger Tabelle hinzugefügt.

Für Schwefeläther erhielten wir die Spannungskurve:

$$p = p_1 (1,0494 - 0,000 320 t),$$

wenn p_1 wieder die von Regnault beobachteten Spannungen bedeutet. Damit:

$$\frac{dp}{dt} = p \left(\frac{1}{p_1} \frac{dp_1}{dt} - \frac{1}{3441,7 - t} \right).$$

Tabelle XLV, in derselben Weise wie die vorige geordnet, gibt die Vergleichung der für Schwefeläther berechneten specifischen Volumina mit den beobachteten.

Tabelle XLV.

t	$\frac{dp}{dt}$	λ	V ber.	V beob.	$\frac{V \text{ beob.}}{V \text{ ber.}}$
32,53	26,215	90,52	353,7	358,1	1,0125
33,24	26,695	90,07	344,9	347,6	1,0089
42,82	34,790	89,04	254,0	253,1	0,9965
53,25	45,400	87,36	185,2	185,3	1,0005
68,04	63,220	84,67	123,7	122,4	0,9895
68,45	63,601	84,59	121,6	121,0	0,9951

Um die für Wasser beobachteten Werthe des specifischen Volumens mit den von der Theorie aus den Regnault'schen Bestimmungen berechneten zu vergleichen, haben wir einfach aus den Zeuner'schen Tabellen die Werthe für die betreffenden Temperaturen interpolirt. Folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung.

Tabelle XLVI.

t	V beob.	V ber.	$\frac{V \text{ beob.}}{V \text{ ber.}}$	t	V beob.	V ber.	$\frac{V \text{ beob.}}{V \text{ ber.}}$
80,10	3400,5	3367,0	1,0104	99,84	1666,0	1659,0	1,0042
80,56	3325,0	3310,0	1,0045	110,39	1207,0	1177,8	1,0248
89,69	2385,0	2361,0	1,0114	119,50	885,0	889,7	0,9947
90,36	2320,0	2305,0	1,0065	134,58	580,3	577,0	1,0057
98,43	1710,0	1740,0	0,9827				

Ebenso haben wir schliesslich für Aceton einfach die Werthe aus den Zeuner'schen Tabellen interpolirt.

Tabelle XLVII.

t	V beob.	V ber.	$\frac{V \text{ beob.}}{V \text{ ber.}}$
60,133	401,0	418,7	0,9577
80,05	176,9	186,2	0,9500

Die Zusammenstellung zeigt, dass für Schwefelkohlenstoff, Schwefeläther und Wasser die beobachteten Werthe so nahe mit denjenigen der Theorie übereinstimmen, wie es kaum zu erwarten war; die Unterschiede erreichen nur einmal, beim Wasser bei 110° den Werth von 2 Proc. Indess

scheint doch bei dem Schwefelkohlenstoff das specifische Volumen etwas rascher und bei dem Schwefeläther etwas langsamer zu wachsen, als es die Regnault'schen Zahlen ergeben. Ebenso scheint das specifische Volumen des Wasserdampfes ein klein wenig grösser zu sein, als es nach den Regnault'schen Zahlen sein sollte, ein Umstand, welcher dafür spricht, dass die specifische Wärme des Wassers etwas rascher zunimmt, als sie es nach Regnault thun soll, ein Umstand, auf den ja auch fast alle neueren Versuche hinweisen.

Unsere Versuche bestätigen somit diejenigen der Herren Fairbaire und Tate, sie sind ein Beweis für die grosse Sorgfalt, mit welcher diese Herren die in der Construction des von ihnen benutzten Apparates begründete Schwierigkeit der Temperaturbestimmung überwunden haben.

Interessant ist auch die aus dem vorigen und diesem Paragraphen sich ergebende Uebereinstimmung der Herwig'schen Relation mit den Werthen der Theorie bis zu einem Druck von etwa 2 Atmosphären. Allerdings verliert diese Relation dadurch etwas an Interesse, dass die Constante derselben, nicht wie Hr. Herwig annahm, für alle Flüssigkeiten denselben Werth hat, dass vielmehr der Werth für jede Flüssigkeit ein anderer ist, wenn auch die Unterschiede nicht sehr gross sind.

II. Ueber die Spannung der gesättigten Dämpfe.

§ 16. In der Lehre von den Dämpfen gilt es als ein ganz feststehender Satz, dass, wenn die Dämpfe mit, wenn auch nur minimalen Quantitäten von Flüssigkeiten in Berührung sind, ihre Spannung bei einer bestimmten Temperatur einen ganz bestimmten Werth hat, den man als die Maximalspannung oder kurzweg als die Spannkraft der Dämpfe bezeichnet. Die einzige Abweichung von diesem Satze tritt nach dieser Annahme ein, wenn man die Verdampfung in Räumen stattfinden lässt, welche mit Gasen gefüllt sind. Regnault¹⁾ glaubte diese Abweichung einer

1) Regnault, Mémoires de l'Acad. 26. p. 694. 1862.

Adhäsion des Dampfes an den Gefäßwänden und der durch die Anwesenheit der Gase bedingten Verzögerung der Verdampfung zuschreiben zu sollen. Indess schon Hr. Herwig¹⁾ fand bei seiner Untersuchung der Dichten der gesättigten Dämpfe, dass eine solche Verminderung der Spannung sich zeigt, wenn der Dampf sich zu condensiren beginnt, das heisst, dass, wie auch wir es stets bestätigt fanden, eine Condensation des Dampfes in so gut wie luftleeren Räumen schon eintritt, ehe der Dampf die sogenannte Maximalspannung erreicht hat. Hr. Herwig schrieb diesen Niederschlag vor erreichter Maximalspannung ebenfalls einer Adhäsion des Dampfes an den Gefäßwänden zu.

Wir haben schon in der Einleitung erwähnt, dass eine merkliche Adhäsion des Dampfes an den Wänden der Gefäße zur Folge haben müsse, dass die Dichten der Dämpfe, resp. die specifischen Volumina, wie sie im Versuche erhalten werden, von der Grösse des Gefäßes abhängig sein müssten, da bei ähnlichen Gefäßen, wie bei unseren kugelförmigen Ballons, die Grösse der Wandfläche in anderem Verhältniss zunimmt als der Inhalt. Wir sehen indess, dass wir in unseren sehr verschiedenen Ballons stets innerhalb der Unsicherheitsgrenze gleiche specifische Volumina erhielten. Wir sahen weiter, dass der Condensationsdruck stets annähernd derselbe Bruchtheil des Sättigungsdruckes ist, ein Umstand, der ebenfalls dagegen spricht, dass wir es hier mit einer Adhäsionserscheinung zu thun haben, da nach allen unseren Erfahrungen eine solche Adhäsion mit steigender Temperatur eine kleinere wird. Ferner noch, wenn in der That die Adhäsion der Dämpfe an den Wänden der Gefäße die Ursache dieser Spannungsverminderung sein soll, so müsste bald nach Bildung des BeschLAGES bei weiterer Volumenverminderung der Druck der Dämpfe demjenigen der gesättigten Dämpfe gleich werden, denn es bedeckt sich die Wand dann mit einer Flüssigkeitsschicht von solcher Dicke, dass die Adhäsion nicht mehr merklich sein kann. In den mitgetheilten Versuchen sind aber schon eine nicht unbe-

1) Herwig, Pogg. Ann. 137. p. 19. 1869.

trächtliche Anzahl von Reihen enthalten, bei denen wir nach Eintritt des Beschlagens noch eine beträchtliche Volumenverminderung haben eintreten lassen, ohne dass in den Ballons, in denen das specifische Volumen der Dämpfe bestimmt wurde, der Druck gleich demjenigen der gesättigten Dämpfe in dem Ballon wurde, in welchem stets ein grosser Ueberschuss von Flüssigkeit war.

Diese Bemerkung deutet einen Weg an, auf welchem es sich entscheiden lässt, ob in der That die Condensation des Dampfes vor Eintreten der Maximalspannung eine Folge der Adhäsion ist, oder ob wir in der That zu dem Schlusse genöthigt sind, dass der Satz von der bei jeder Temperatur constanten Maximalspannung der Dämpfe nur angenähert richtig ist, dass also die Spannung von der Menge der Flüssigkeit abhängt, welche mit dem Dampfe in Berührung ist. Es ist nur nöthig, den Dampfraum erheblich zu verkleinern, es muss sehr bald sich die constante Maximalspannung zeigen, sobald sich eine merkliche Quantität der Flüssigkeit niedergeschlagen hat, wenn der Satz von der constanten Maximalspannung richtig ist.

Wir haben deshalb an die Untersuchung der specifischen Volumina einige Versuche in der angegebenen Richtung geschlossen, welche, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, das merkwürdige Resultat zu ergeben scheinen, dass es eine Maximalspannung in dem bisher angenommenen Sinne nicht gibt, dass bei einer hinreichenden Verkleinerung des Dampfraumes der Druck auch der gesättigten Dämpfe nicht unerheblich wächst. Nur bei dem Wasser ist das Resultat zweifelhaft. Wir betrachten diese Versuche indess nur als vorläufige, welche das angegebene Resultat wahrscheinlich machen, ohne es jedoch ganz streng zu beweisen; wir theilen sie aber schon mit, da es erst der Herstellung neuer Apparate bedarf, um die Versuche ganz durchzuführen.

§ 17. Die bisher angegebenen Maximalspannungen wurden stets gemessen, wenn das Quecksilberniveau sich in dem Halse des betreffenden Ballon befand; ebenso stand bei der Messung der specifischen Volumina das Quecksilber im Halse

der betreffenden Ballons. Der Dampf füllte somit einen Raum von 115 bis 230 ccm aus. Durch Vermehrung des Druckes im Innern des Apparates war es daher leicht, das Quecksilber in die Kugeln zu bringen und das Volumen des Dampfes beliebig zu vermindern. Die Grösse der Volumerverminderung lässt sich indess nur annähernd schätzen und wegen der Kugelform der Ballons bei zu vergleichenden Versuchen nur annähernd gleich machen, und gerade bei den kleinsten Volumina ist diese Unsicherheit am grössten. Die Schätzung der Volumina geschah so, dass mit dem Kathetometer der höchste Punkt der Kugel und die Stelle bestimmt wurde, wo die Kugel in den Hals überging, und dass dann aus den bei den Versuchen abgelesenen Quecksilberniveaus das Kugelsegment bestimmt wurde, welches noch von Dampf erfüllt war.

Es ist nun sehr schwierig, bei der Dicke unserer Gläser den höchsten Punkt der Kugeln genau zu bestimmen, und ebenso ist wegen der Kugelform gerade bei den kleinsten Räumen die kleinste Ungenauigkeit in der Bestimmung der Quecksilberniveaus von grösstem Einfluss. Ist das Volumen auf weniger als ein Zehntel der Kugeln zurückgegangen, so ergeben Fehler in den Niveaubestimmungen, die nur Bruchtheile eines Millimeters betragen, bald Fehler in den Volumenbestimmungen, die bis zu 10 Proc. reichen.

Gerade dieser Umstand ist es, der uns diese Versuche nur als vorläufige betrachten lässt, denn durch eine exakte Bestimmung gerade der kleinsten Volumina lässt sich erst mit Sicherheit entscheiden, ob die beobachtete Zunahme des Druckes etwa einer geringen Luftmenge oder etwaigem in der Flüssigkeit absorbierten Gase zuzuschreiben ist. Ist das der Fall, so muss die beobachtete Druckzunahme bei Verminderung des Volumens dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Wird bei einem Volumen v des Dampfes ein Druck p beobachtet, und ist p_1 der Druck des Dampfes und x derjenige des vermuteten Gases, sodass:

$$p = p_1 + x,$$

so wird der beobachtete Druck, wenn das Volumen des Dampfes v' geworden ist:

$$p' = p_1 + x \frac{v}{v'},$$

und daraus:

$$x = \frac{p' - p}{\frac{v}{v'} - 1}.$$

Mit dem so berechneten x müssen sich dann aus den zugehörigen Volumina alle Drucke berechnen lassen, wenn die Druckzunahmen einem Gasgehalt der Ballons zugeschrieben werden können.

Die sofort mitzutheilenden Messungen zeigen, dass auch nicht annähernd diese Druckzunahme stattfindet, dass die Drucke bei abnehmendem Volumen viel langsamer wachsen, als es unter der Voraussetzung, dass Luft die Ursache der Zunahme ist, der Fall sein müsste, sodass sich die Unterschiede wohl nicht durch die angegebene Ungenauigkeit der Volumenbestimmung erklären lassen.

Weiter müssten unter der Voraussetzung, dass Luft die Ursache der Druckzunahme wäre, die mit derselben Füllung bei verschiedenen Temperaturen aber gleichen Volumenverminderungen beobachteten Druckzunahmen, resp. die in obiger Gleichung angeführten, aus gleichen Volumina berechneten Werthe $\frac{x}{v}$ der absoluten Temperatur proportional sein. Wir finden indess, dass die aus annähernd gleichen v und v' berechneten Werthe von $\frac{x}{v}$ ganz erheblich rascher wachsen.

Die Zunahme des Druckes ist ferner eine viel zu bedeutende, als dass sie durch zufällige Luftblasen erklärt werden könnte, welche während der Versuche, sei es aus dem Quecksilber, sei es aus dem Apparate, in welchem sie bei dem Zusammensetzen durch Adhäsion gehaftet haben, aufstiegen. Wir überzeugten uns überdies am Schlusse jeder Versuchsreihe davon, dass über der Flüssigkeit keine Luftblase sichtbar war. Wenn, wie bei einzelnen Reihen, im einen oder andern Ballon eine wenn auch noch so kleine Blase gesehen werden konnte, wurde die Reihe verworfen.

Um auch soviel als möglich die in den Flüssigkeiten absorbirte Luft auszuschliessen, wurden die Flüssigkeiten vor dem Einfüllen stets zum Sieden erhitzt.

§ chem a
stets ü
III. I
mit de
erhebli
enthiel
strich
Tempe
85°. H
bis zu

B
Volumen
1,02
0,25
0,051
0,018

1,02
0,40
0,043
0,018

1,02
0,40
0,040

1,06
1,02
0,475
0,073

Be
wegen
eine ni
sich nu
nicht e
Zunah

Versuche mit Schwefelkohlenstoff.

§ 18. Zu den Versuchen dienten der Ballon, in welchem auch bei den im ersten Theile mitgetheilten Messungen stets überschüssige Flüssigkeit war, und die Ballons II und III. Die zunächst folgenden Beobachtungsreihen sind alle mit derselben Füllung gemacht, Ballon A enthielt einen erheblichen Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff, Ballon II enthielt ein solches Quantum, dass der Raum bis zum Theilstrich 10 etwa mit gesättigtem Dampfe gefüllt war bei der Temperatur 75° , der Ballon III ebenso bei der Temperatur 85° . Bei der Volumenbestimmung ist der Raum der Kugel bis zum Theilstrich 0 etwa gleich 1 gesetzt für jeden Ballon.

Tabelle XLVIII.

Temperatur $46,8^{\circ}$.					
Ballon A		Ballon II		Ballon III	
Volumen	Druck	Volumen	Druck	Volumen	Druck
1,02	780,2	1,01	779,4	1,04	778,6
0,25	785,2	0,40	781,0	0,22	784,5
0,051	802,7	0,075	793,0	0,046	804,2
0,018	823,9	0,040	812,3	0,017	826,8
Temperatur $60,37^{\circ}$.					
1,02	1185,1	1,01	1177,9	1,05	1178,8
0,40	1190,5	0,50	1186,7	0,40	1189,0
0,043	1219,5	0,060	1208,2	0,036	1221,1
0,018	1241,4	0,030	1229,2	0,017	1243,4
Temperatur $74,89^{\circ}$.					
1,02	1782,6	1,01	1775,8	1,02	1780,2
0,40	1788,2	0,53	1782,2	0,36	1785,4
0,040	1819,9	0,060	1807,7	0,030	1819,6
Temperatur $85,01^{\circ}$.					
1,06	2317,4	—	—	1,04	2263,1
1,02	2319,7	—	—	1,01	2308,7
0,475	2326,6	0,50	2320,3	0,34	2323,0
0,073	2350,5	0,10	2340,0	0,055	2351,6

Bei der Compression des Dampfes findet insbesondere wegen der Condensation des Dampfes im Innern der Ballons eine nicht unbeträchtliche Temperaturerhöhung statt, welche sich nur allmählich ausgleicht. Um uns zu überzeugen, dass nicht eine etwa noch vorhandene Temperaturerhöhung diese Zunahme des Druckes bewirkt, wurden in einer folgenden

Versuchsreihe mit derselben Füllung erst Compressionen, dann Ausdehnungen des Dampfes vorgenommen.

Tabelle XLIX.

Temperatur 81,5°.					
Ballon A		Ballon II		Ballon III	
Volumen	Druck	Volumen	Druck	Volumen	Druck
0,61	2123,9	0,65	2120,4	0,50	2120,9
0,34	2126,2	0,42	2121,3	0,26	2125,3
0,11	2188,9	0,14	2129,4	0,08	2188,9
0,020	2187,4	0,031	2174,6	0,013	2188,0
0,18	2135,2	0,19	2126,9	0,105	2135,2
0,38	2126,7	0,42	2121,0	0,26	2124,7
0,60	2125,3	0,65	2120,4	0,50	2122,3
1,03	2115,8	—	—	1,02	2113,3

Temperatur 60,3°.					
Ballon A		Ballon II		Ballon III	
Volumen	Druck	Volumen	Druck	Volumen	Druck
0,39	1187,3	0,46	1182,6	0,25	1184,4
1,03	1184,0	1,02	1182,3	1,02	1181,8

Ganz gleiche Resultate, also dieselben Werthe bei Ausdehnung und Compression des Dampfes, erhielten wir in anderen Reihen, die ausserdem zeigten, dass wenn Temperatur und Volumen constant gehalten wurden, ebenso der Druck stundenlang derselbe blieb; es ist überflüssig, weitere Beobachtungsreihen mitzutheilen.

Nur möge noch folgende Reihe Platz finden, welche mit einem andern Präparat beobachtet wurde, welches wir Hrn. Prof. Classen verdanken; es war ein Präparat, welches im hiesigen chemischen Laboratorium mehrfach destillirt worden war. Die benutzten Ballons waren die vorher mit Nr. IV und V bezeichneten. Nr. IV enthielt eine überschüssige Menge Flüssigkeit, Nr. V war für das Volumen 1,01 gerade mit gesättigtem Dampfe gefüllt.

Tabelle L.

Temperatur 85,0°.					
Nr. IV		Nr. V		Nr. IV	
Volumen	Druck	Volumen	Druck	Volumen	Druck
1,04	2297,8	2274,5	0,52	2307,6	2307,6
1,04	2298,6	2274,9	0,20	2331,0	2332,3
1,03	2299,3	2283,0	0,24	2322,0	2322,9

Alle diese Versuche zeigen, dass schon eine erhebliche Anzahl von Graden tiefer, als jene Temperatur ist, für welche

die Flüssigkeit gerade ausreicht, um die betreffenden Ballons bis zu dem Volumen 1,01, resp. 1,02 mit gesättigtem Dampfe zu füllen, in diesen Ballons der Druck schon merklich kleiner ist, als im Ballon A. Schon bei 60° muss im Ballon II der Dampfraum auf die Hälfte reducirt werden, damit der Druck nur wenig grösser, bei $74,8^\circ$, damit er gleich dem in Ballon A wird, wenn dort der ganze Raum für die Dämpfe frei ist. Weiter zeigen die Versuche, dass es immer einer sehr erheblichen Compression vom Eintreten der Sättigung aus bedarf, ehe der Druck gleich dem sogenannten Sättigungsdrucke wird, und dass, ausser bei sehr starken Compresionen, sich stets in den Ballons, welche die geringere Menge Flüssigkeit in Bezug auf den Rauminhalt enthalten, der Druck der kleinere ist.

Um hervortreten zu lassen, dass die beobachteten Zunahmen des Druckes des gesättigten Dampfes nicht dem Mariotte'schen Gesetze folgen, sind in folgender Tabelle die in Ballon A beobachteten Drucke mit den nach der Gleichung des vorigen § berechneten zusammengestellt. Die beiden Beobachtungen, welche zur Berechnung von p_1 und $x_0 = \frac{x}{v}$ gedient haben, sind mit einem Stern bezeichnet.

Tabelle LI.

$t = 46,8^\circ; p_1 = 778,6;$ $x_0 = 1,65$			$t = 74,89^\circ; p_1 = 1778,1;$ $x_0 = 4,53$			$t = 81,5^\circ; p_1 = 2109,4;$ $x_0 = 6,56$		
Vol.	p beob.	p ber.	Vol.	p beob.	p ber.	Vol.	p beob.	p ber.
1,02*	780,2	780,2	1,02*	1782,6	1782,6	0,61	2123,9	2120,1
0,25*	785,2	785,2	0,45*	1788,2	1788,2	0,34	2126,2	2128,7
0,051	802,7	810,9	0,040	1819,9	1891,2	0,11	2138,9	2169,0
0,018	823,9	870,2				0,02	2187,4	2437,0
						0,18	2135,2	2145,8
						0,38*	2126,7	2126,7
						0,60	2125,3	2120,3
						1,03*	2115,8	2115,8

$t = 60,37^\circ; p_1 = 1181,6;$ $x_0 = 3,53$			$t = 85,013^\circ; p_1 = 2310,4;$ $x_0 = 7,90$		
Vol.	p beob.	p ber.	Vol.	p beob.	p ber.
1,02*	1185,1	1185,1	1,06*	2317,4	2317,4
0,4*	1190,5	1190,5	1,02	2319,7	2318,1
0,043	1219,5	1261,6	0,475*	2326,6	2326,6
0,018	1241,4	1376,0	0,073	2350,5	2412,0

Die berechneten Drucke sind stets für Volumina, die zwischen den zur Berechnung der Constanten gewählten liegen,

kleiner, für kleinere Volumina grösser, als die beobachteten, und die Unterschiede sind schon bei dem Volumen 0,1 so erheblich, dass wir sie nicht der Unsicherheit der Volumenbestimmung zuschreiben können.

Bei den letzten zwei Reihen sind die Werthe von x_0 annähernd aus gleichen Volumina berechnet, man sieht, dass dieselben ganz erheblich schneller wachsen als die absoluten Temperaturen.

Versuche mit Chloroform.

§ 19. Dieselben Resultate, noch unzweifelhafter zeigend, dass die Drucke viel langsamer zunehmen, als es nach dem Mariotte'schen Gesetze der Fall sein müsste, ergaben die Beobachtungen mit Chloroform. Dieselben wurden mit Ballon A und Ballon II erhalten. Ballon II enthielt soviel Flüssigkeit, dass er bei der Temperatur 85° bis zu dem Volumen 1,01 mit gesättigtem Dampfe gefüllt war. In Tabelle LIII stellen wir die mit einer Füllung beobachteten Werthe zusammen, indem wir für Ballon A neben die beobachteten Werthe diejenigen stellen, welche nach dem Mariotte'schen Gesetze berechnet sind. Die zur Berechnung von p_1 und x_0 benutzten Beobachtungen sind wieder mit einem Stern bezeichnet.

Tabelle LIII.

Temperatur 57,5°; $p_1 = 675,6$; $x_0 = 8,5$.				
Ballon A			Ballon II	
Volumen	Druck beob.	Druck ber.	Volumen	Druck
0,70*	687,8	688,0	0,69	682,6
1,03*	684,1	684,1	1,02	678,3
0,70*	688,1	688,0	0,69	682,4
0,09	711,4	773,9	0,11	701,7
0,70	688,3	688,0	0,64	681,3
Temperatur 68,6°.				
1,04	972,0	—	1,03	963,0
0,08	1014,6	—	0,10	1003,1
1,03	975,1	—	1,02	964,8
Temperatur 84,7°; $p_1 = 1547,1$; $x_0 = 10,2$.				
1,03*	1557,3	1557,3	1,02	1535,7
0,58*	1565,0	1565,0	0,52	1555,0
0,04	1628,2	1861,4	0,04	1614,6
0,10	1589,9	1649,5	0,13	1577,7
0,62	1565,3	1563,6	0,55	1555,8

Temperatur 98,2°; $p_1 = 2200,5$; $x_0 = 23,0$.				
Ballon A		Ballon II		
Volumen	Druck beob.	Druck ber.	Volumen	Druck
0,11	2270,7	2409,0	0,11	2259,5
0,22	2259,2	2305,0	0,20	2248,4
0,33	2247,3	2270,5	0,31	2237,8
0,47	2242,1	2250,5	0,46	2233,8
0,57	2237,8	2240,5	0,56	2229,9
0,84	2231,0	2227,5	0,73	2221,5
1,05*	2222,5	2222,5	0,81	2124,6
0,85	2232,8	2227,5	0,72	2222,7
0,62*	2237,9	2237,9	0,65	2228,8
0,32	2248,7	2272,5	0,30	2238,2
0,17	2264,4	2336,4	0,14	2251,8

Ausdehnung.
Com-
pression.

Auch hier sieht man, dass die beobachteten Drucke stets grösser sind als die berechneten für Volumina, welche zwischen den zur Berechnung der Constanten gewählten liegen; für kleinere Volumina sind die berechneten erheblich grösser. Bei der Temperatur 84,7° würde so dem bei 0,04 beobachteten Drucke nach dem Mariotte'schen Gesetze das Volumen 0,12, dem bei 0,10 beobachteten das Volumen 0,24, bei 98,2° würde dem bei 0,17 beobachteten Drucke das Volumen 0,36 entsprechen. Es sind das Unterschiede, welche zum Theil einer Niveaudifferenz des Quecksilbers in der Kugel von 10 mm entsprechen würden. Eine derartige Unsicherheit der Volumenbestimmung ist indess wohl unmöglich.

Ganz die gleichen Resultate erhielten wir mit Chloroform, welches Hr. Prof. Landolt selbst für optische Untersuchungen dargestellt hatte, und welches längere Zeit in einem zugeschmolzenen Rohre im Dunkeln aufbewahrt war. Von den mit diesem Präparate erhaltenen Resultaten führen wir nur eine Reihe an, bei welcher mit besonderer Sorgfalt jeder Luftgehalt der Ballons ausgeschlossen war. Zu dem Zwecke wurden die vorher erhitzten und mit auf 120° erhitztem Quecksilber gefüllten Ballons zunächst an die Quecksilberluftpumpe gebracht, dann, nachdem luftleer gepumpt war, das Verbindungsrohr mit der Luftpumpe abgeschmolzen und darauf die Ballons, während über dem Quecksilber ein luftleerer Raum war, längere Zeit geklopft und geschüttelt, um jede etwa vorhandene Luftblase herauszubringen, ein

Verfahren, welches das Auskochen des Quecksilbers ersetzt. Das Chloroform wurde dann, nachdem es zum Sieden erhitzt war, vollkommen luftfrei in Sprengkugeln gefüllt. Wenn man unter das Chloroform etwas Quecksilber bringt, und den Schwanz der Kugel, während man durch gelindes Erwärmen der Kugel etwas Chloroform austreibt, in das Quecksilber senkt, sodass bei dem dann folgenden Abkühlen der Kugel etwas Quecksilber zurücktritt, so gelingt das leicht so vollkommen, dass eine Temperaturerhöhung von nur wenigen Graden die Kugel zersprengt. Es wurden Ballon *A* und Ballon IV und V zu den Versuchen benutzt. Die Volumenangaben beziehen sich auf Ballon *A*, in IV und V sind sie ungefähr dieselben.

Tabelle LIII.
Chloroform von Landolt.

t	Ballon <i>A</i>		Ballon IV		Ballon V	
	Volumen	Druck	Druck	—	Druck	Druck
81,22	1,03	1403,67	1403,8	—	1403,7	—
81,21	1,03	1404,13	1404,4	—	1404,1	—
81,15	1,04	1399,93	—	—	1399,9	—
81,54	1,04	1417,02	—	—	1415,1	—
81,50	1,04	1414,48	—	—	1414,1	—
81,48	0,05	1484,56	1480,7	—	1484,0	—
81,61	0,05	1484,69	1481,0	—	1484,3	—
81,58	0,05	1484,58	1480,4	—	1483,8	—
81,50	0,05	1483,36	1479,5	—	1482,4	—

Das Präparat ergibt somit einen ganz ebensolchen Zuwachs des Druckes, wie auch das frühere; dass hier nicht etwa Luft im Spiel war, ergibt sich sowohl aus der Art der Vorbereitung des Versuches, als auch daraus, dass nach Beendigung des Versuches keiner der Ballons das geringste Luftbläschen zeigte.

Versuche mit Schwefeläther.

§ 20. Von den Versuchen mit Schwefeläther theilen wir ebenfalls nur eine Reihe mit, da alle übrigen denselben Verlauf haben. Ballon II war für den Raum 1,01 bei 44°, Ballon III für dasselbe Volumen bei 34° gesättigt. Neben die in Ballon *A* beobachteten, sind die nach dem Mariotte'schen Gesetze berechneten Drucke hingeschrieben; die ge-

sternten Beobachtungen sind die zur Berechnung der Constanten benutzten.

Tabelle LIV.

Temperatur $34,5^{\circ}$; $p_1 = 769,3$; $x_0 = 8,5$.							
Ballon A			Ballon II		Ballon III		
Volumen	Druck beob.	Druck ber.	Volumen	Druck	Volumen	Druck	
1,01*	777,7	777,7	1,01	773,0	1,01	763,1	
0,84*	779,4	779,4	0,82	776,2	0,67	771,6	
0,26	785,4	801,9	0,32	780,8	0,12	780,8	
0,18	785,6	816,4	0,24	780,0	0,09	782,7	
Temperatur $43,8^{\circ}$; $p_1 = 1065,6$; $x_0 = 7,1$.							
1,02*	1072,6	1072,6	1,00	1053,2	—	—	
0,74*	1075,2	1075,2	0,71	1069,7	0,47	1067,2	
0,19	1084,7	1103,1	0,23	1078,1	0,08	1081,1	
Temperatur $66,1^{\circ}$; $p_1 = 2107,0$; $x_0 = 20,6$.							
1,04*	2126,8	2126,8	—	—	—	—	
0,28*	2149,9	2149,9	0,32	2136,2	0,18	2140,2	
0,16	2166,1	2235,7	0,14	2155,0	0,06	2162,3	
0,26	2153,3	2286,2	0,20	2140,4	0,10	2146,6	
0,18	2166,4	2221,4	0,15	2155,8	0,07	2162,3	
0,57	2144,4	2148,1	0,41	2130,4	0,24	2133,1	
0,20	2162,1	2210,0	0,15	2151,2	0,07	2157,4	
0,33	2153,4	2169,4	0,26	2141,1	0,13	2146,7	
0,26	2156,0	2186,2	0,21	2144,7	0,10	2150,1	
Temperatur $33,9^{\circ}$; $p_1 = 753,8$; $x_0 = 2,6$.							
1,02*	756,4	756,4	1,02	751,3	1,01	742,6	
0,10	771,9	780,2	0,14	763,3	0,06	770,3	
0,24*	764,8	764,8	0,30	760,1	0,12	761,3	

Die letzte Reihe, am Tage nachher beobachtet, zeigt, dass nicht etwa der Schwefeläther sich geändert hat. In diesen Reihen sind ebenfalls die Unterschiede zwischen berechneten und beobachteten Werthen viel zu gross, als dass sie der Ungenauigkeit der Volumenbestimmung zugeschrieben werden könnten; es sei z. B. nur auf die Beobachtung 0,20 bei $66,1^{\circ}$ hingewiesen. Der dort beobachtete Druck würde nach dem Mariotte'schen Gesetz das Volumen 0,375 verlangen, welches gegen 0,20 einer Niveaudifferenz von 8 mm in dem Ballon entspräche.

§ 21. Bei Aceton haben wir uns damit begnügt, die Druckzunahme bei der Compression zu constatiren; wir haben bei den beiden zur Messung der specifischen Volumina des Dampfes dienenden Reihen eine Compression des Dampfes

bis auf etwa 0,25, resp. 0,5 des Volumens, dem die dort gemessene Sättigungsspannung entsprach, vorgenommen.

Bei $60,13^{\circ}$ stieg die Spannung von 867,19 mm auf 892,92, resp. bei einer Messung, nachdem Temperatur und Volumen eine halbe Stunde constant gehalten waren, auf 892,81 mm.

Bei $88,05^{\circ}$ stieg der Druck von 2039 mm, als das Volumen auf etwa 0,5 gebracht war, auf 2045. Leider wurde nach diesem Versuche über Mittag der eine Verschlusspropfen, der an Stelle eines zerbrochenen Ballons eingesetzt war, undicht, sodass die ganze Füllung sich nachmittags im Bade fand. Wir hielten es indess nicht für erforderlich, den Versuch zu erneuern.

Versuche mit Wasser.

§ 22. Abweichend von den bisher besprochenen vier Flüssigkeiten verhielt sich das Wasser. Bei diesem trat bei Compression des Dampfes, wenn überhaupt, nur eine sehr geringe Vermehrung des Druckes auf. Der Unterschied dieses Verhaltens fiel sofort bei Vornahme der Compression auf, indem bei gleichen, in den Apparat gepumpten Luftmengen das Niveau des Quecksilbers in den Ballons erheblich rascher stieg. Bei 100° , selbst bei 110° war die Zunahme des Druckes durchaus zweifelhaft und ganz durch die wenn auch nur einige Hundertstel Grad betragenden Schwankungen der Temperatur verdeckt. Nur als bei $110,4^{\circ}$ der Raum bis auf 0,02 vermindert wurde, ergab die Messung einen um 6 mm höhern Druck, derselbe stieg im Ballon A von 1089,6 auf 1095,8, obwohl die während der letztern Messung beobachtete Temperatur um $0,06^{\circ}$ tiefer war, als das Mittel der 5 Messungen, welche bei dem grösseren Volumen den Druck 1089,6 gegeben hatten.

Erst in den höheren Temperaturen schien sich deutlich ein Wachsen des Druckes herauszustellen.

Nach Messung der specifischen Volumina, die in Tabelle XXXV mitgetheilt sind, erhielten wir bei Verminde rung des Dampfraums die in der folgenden Tabelle mit getheilten Drucke, wobei wir ganz in der früher angegebenen Weise, um die bei um zwei- bis vier Hundertstel Grad ver-

schiedenen Temperaturen gemachten Messungen auf dieselbe Temperatur zu reduciren, an den direct beobachteten Werthen die aus der Regnault'schen Tafel sich ergebenden Correctio-
nen angebracht haben.

Tabelle LV.

		Temperatur 119,49°.			
Ballon A		Nr. IV		Nr. V	
Volumen	Druck	Volumen	Druck	Volumen	Druck
1,00	1467,0	—	—	1,00	1455,1
0,43	1467,3	—	—	0,35	1467,3 ? ¹⁾
0,25	1468,1	—	—	0,30	1462,6
0,18	1471,7	—	—	0,20	1465,9
Temperatur 134,58°.					
1,01	2325,1	1,01	2297,8	—	—
0,30	2327,2	0,31	2322,7	—	—
0,20	2331,2	0,21	2325,3	—	—
0,06	2338,6	0,07	2332,9	—	—

Bei den geringen Werthen der Zunahme haben wir dann noch mit derselben Sorgfalt, die wir schon bei der letzten Versuchsreihe mit Chloroform angewandt haben, luftfrei gefüllte Sprengkugeln in die vollkommen luftfrei gemachten Ballons eingeführt. Die Ballons waren alle von fast genau gleicher Grösse, die angegebene Volumenbestimmung ist das Mittel aus den in der früher angegebenen Weise für die drei Ballons bestimmten Werthe.

Tabelle LVI.

Temp.	Vol.	Ballon A	Nr. IV	Nr. V	Mittel	Mittel red. auf 120,26
120,26	1,00	1503,42	1501,4	1506,0	1503,6	1503,6
120,23	0,34	1506,20	1504,6	1507,9	1506,2	1507,6
120,18	0,13	1507,20	1504,6	1504,6	1505,5	1509,3
—	—	—	—	—	—	red. auf 131,49
131,49	1,00	2120,8	2114,0	2117,6	2117,8	2117,8
131,49	0,40	2126,7	2120,4	2122,9	2123,3	2123,3
131,54	0,30	2129,3	2123,8	2124,4	2125,8	2123,8
131,54	0,15	2129,3	2125,6	2125,2	2126,7	2124,7

Woher die Unterschiede in den drei Ballons kommen, wissen wir nicht anzugeben; dass sie nicht etwa von Luft

1) Es ist zu vermuten, dass die Ablesung, welche auf diesen Werth führte, fehlerhaft gewesen oder im Beobachtungsjournal falsch notirt ist.

herrühren, zeigte eine Wiederholung der Versuche an einem der folgenden Tage. Trotz Erhitzung auf 133° trat in den Ballons *A* und Nr. IV keine Dampfbildung ein, das Wasser adhärierte fest am Glase, nur in Ballon V trat Dampfbildung ein, und ergaben sich folgende Resultate:

Temp.	Vol.	Druck
132,75	1,00	2203,7
132,78	0,04	2213,0 $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Compr.
132,76	"	2213,3 1 "
132,74	"	2212,8 2 "

Alle diese und besonders die in Tabelle LVI mitgetheilten Beobachtungen, scheinen auch für Wasser eine wenn auch geringe Zunahme des Druckes mit abnehmendem Volumen des Dampfes zu beweisen. Denn dass in den zwei Ballons trotz der hohen Temperatur, und trotzdem sie länger als 3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten wurden, keine Dampfbildung eintrat, ist der beste Beweis, dass das Wasser durchaus luftfrei war, auch keine absorbirte Luft mehr enthielt.

§ 23. Die vorhergehenden Versuche zeigen, dass wenn für eine gegebene Quantität Flüssigkeit der Dampfraum kleiner und kleiner genommen wird, der Druck der Dämpfe merklich zunimmt, selbst über den sogenannten Sättigungsdruck hinaus. Man muss daraus schliessen, dass wenn man in einen und denselben Raum verschiedene Quantitäten Flüssigkeit bringt, der Druck des Dampfes auch dann ein verschiedener wird. Dass das in der That der Fall ist, zeigen schon die in den letzten Paragraphen mitgetheilten Reihen, in denen eine Compression des Dampfes auf etwa die Hälfte des Raumes, den die Flüssigkeit gerade mit gesättigtem Dampfe füllte, erforderlich war, ehe der Druck gleich dem sogenannten Sättigungsdrucke wurde, und bei denen in der Regel selbst bei den kleinsten Volumina der Druck des Dampfes in den Ballons, welche geringere Flüssigkeitsmengen enthielten, der kleinere war.

Zu demselben Resultate führten auch einige Versuche mit Schwefeläther und Chloroform, bei denen die Ballons verschiedene Quantitäten Flüssigkeit enthielten, der Dampf-

raum aber stets nahezu constant gehalten wurde. Bei den in Tabelle LVII mitgetheilten Beobachtungen enthielten Ballon II und III auf den Cubikcentimeter etwa 3 mg Schwefeläther, während Ballon A vielleicht das Dreifache enthielt. Die Flüssigkeit in Ballon II und III reichte gerade aus, um den Dampfraum bei 33° zu sättigen.

Tabelle LVII.

Schwefeläther.

Temp.	Ballon A	Ballon II	Ballon III	Temp.	Ballon A	Ballon II	Ballon III
24,00°	529,46	520,51	521,46	29,12°	640,99	629,79	630,29
26,00	570,49	563,29	563,59	29,48	649,02	639,00	638,72
27,60	606,74	597,34	598,24	32,53	728,29	718,29	718,29

Dass hier wie überall die Correctionen wegen der drückenden Flüssigkeitssäulen angebracht sind, ist wohl kaum zu erwähnen; dieselben sind übrigens gegenüber den hier sich zeigenden Differenzen kaum zu beachten.

In den beiden folgenden, in Tabelle LVIII mitgetheilten Versuchsreihen wurde Chloroform benutzt. In der ersten enthielten die drei Ballons relativ gleiche Mengen, pro Cubikcentimeter etwa 0,01 g Chloroform, in der zweiten enthielt Nr. II dieselbe, Nr. III pro ccm die doppelte und Ballon A die dreifache Menge.

Tabelle LVIII.

Temperatur	Ballon II	Ballon III	Ballon A
20,24	159,34	159,42	159,68
41,51	380,50	380,70	380,41
60,57	745,35	746,59	745,66
20,25	160,72	162,17	163,26
40,51	368,25	370,40	372,14
60,11	730,58	734,24	736,62

§ 24. Die sämmtlichen Messungen der Dampfspannungen, die hier mitgetheilt sind, führen zu dem Schlusse, dass für Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Aceton und Wasser die Drucke noch nicht constant gleich der sogenannten Maximalspannung werden, sobald die Dämpfe mit Flüssigkeit in Berührung sind, und dass bei den vier ersten Flüssigkeiten sicher, bei Wasser sehr wahrscheinlich eine Steigerung

des Druckes über jenen stattfindet, unter welchem die Flüssigkeit bei derselben Temperatur zum Sieden kommt. Diese Druckzunahme ist ihrem absoluten Werthe nach um so grösser, je höher die Temperatur oder der Druck des Dampfes selbst ist. Die Condensation beginnt annähernd stets bei einem Drucke, welcher bei allen Temperaturen derselbe Bruchtheil desjenigen Druckes ist, den der Dampf zeigt, wenn er mit einem erheblichen Ueberschusse von Flüssigkeit in Berührung ist. Wie weit bei Verkleinerung des Dampfraumes der Druck des mit überschüssiger Flüssigkeit in Berührung befindlichen Dampfes wächst, das müssen noch genauere Messungen zeigen, für welche, wie schon erwähnt wurde, die Einrichtungen in Vorbereitung sind.

Ehe man an einem so feststehenden Satze, wie demjenigen der Constanze des Druckes der mit Flüssigkeit in Berührung befindlichen Dämpfe zu zweifeln beginnt, sucht man selbstverständlich beobachtete Abweichungen auf andere bekannte Ursachen zurückzuführen. So ist man geneigt, die Condensation des Dampfes vor Eintritt der Maximalspannung auf Adhäsion des Dampfes an den Gefäßwänden zurückzuführen, eine Auffassung, der sich auch der eine von uns früher¹⁾ bei Besprechung der Herwig'schen Beobachtungen angeschlossen hat. Weshalb wir diese Auffassung nicht mehr theilen können, haben wir schon hervorgehoben, es sind wesentlich zwei Umstände; erstens der Umstand, dass die Dampfdichte nicht, wie es dann der Fall sein müsste, von der Grösse der benutzten Gefäße abhängt; zweitens spricht gegen die Adhäsion, dass der Condensationsdruck in allen Temperaturen nahezu derselbe Bruchtheil des Sättigungsdruckes ist, denn nach allen unsern sonstigen Erfahrungen nehmen die als Adhäsion zwischen Gasen oder Dämpfen und festen Körpern bezeichneten Erscheinungen mit steigender Temperatur ab.

Die Zunahme des Druckes der gesättigten Dämpfe führt man selbstverständlich zunächst auf den Umstand zurück, dass der Dampfraum ein Gas enthält. Dass es sich hier nicht um

¹⁾ Wüllner, Experimentalphysik. III. Aufl. 3. p. 625. 1875.

zufällig bei Zusammensetzung des Apparates in die Ballons gelangte Luft handeln kann, ergibt sich, abgesehen davon, dass stets mit der grössten Sorgfalt darauf geachtet wurde, dass die Ballons luftfrei waren, aus der Regelmässigkeit, mit der diese Erscheinung stets eintrat. Störende Zufälligkeiten können nicht derartig regelmässig verlaufende Erscheinungen zur Folge haben. Es bleibt also noch die Annahme, dass wir es mit absorbierten Gasen zu thun haben, trotzdem die Flüssigkeiten vor dem Einfüllen zum Sieden erhitzt waren. Bei Beobachtung einer ganz ähnlichen Erscheinung, die der eine von uns schon vor 20 Jahren gemacht hat, hat derselbe sich für diese Auffassung entschieden.¹⁾ Derselbe hatte bei Messung der Dampfspannungen von buttersaurem Aethyl die Beobachtung gemacht, dass bei sinkender Temperatur, bei welcher sich der Dampfraum allmählich verkleinerte, die Spannung stets grösser ausfiel, als bei steigender Temperatur, bei welcher die meisten Beobachtungen angestellt wurden, und bei der in der damals benutzten Anordnung²⁾ durch Reguliren des Druckes der Dampfraum annähernd constant erhalten war. Zur Erklärung dieser Abweichung wurde die Annahme gemacht, dass das buttersaure Aethyl sehr geringe Mengen einer flüchtigen Flüssigkeit enthalte, so wenig, dass die Dämpfe derselben nicht gesättigte gewesen, und dass dieselben bei der Abkühlung ihrem Sättigungspunkte näher gekommen seien, als sie es bei steigender aber der gleichen Temperatur waren. Dass diese Erklärung möglich war, ergibt die Ueberlegung, dass der Dampfraum bei der höhern Temperatur, welche der Abkühlung vorausgegangen war, eine grössere Quantität des Dampfes dieser hypothetischen Flüssigkeit aufgenommen haben musste.

Wir waren um so mehr geneigt, dieser Auffassung auch jetzt uns anzuschliessen, da das Wasser so sehr viel kleinere Druckzunahmen zeigte, dass man in der That zweifelhaft

1) Wüllner, Berichte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. Jahrg. 1866. p. 66.

2) Es war dieselbe, die ich zur Messung der Spannkraft der Dämpfe von Salzlösungen, Pogg. Ann. 103. p. 529. 1858 benutzt hatte. W.

sein kann, ob sich bei dem Wasserdampf dieselbe Erscheinung zeigt.

Indess, wenn man annimmt, dass die Erscheinung von absorbirten Gasen, oder was dasselbe ist, von einer so geringen Quantität einer flüchtigern Flüssigkeit bedingt ist, dass deren Dämpfe nicht gesättigte sind, so muss, wie schon hervorgehoben wurde, die Druckzunahme dem Mariotte'schen Gesetze folgen, was nach unsren Beobachtungen auch nicht annähernd der Fall ist. Zudem ist auch hier zu beachten, dass wir bei Schwefelkohlenstoff und Chloroform ganz denselben Verlauf der Erscheinungen an verschiedenen Präparaten beobachtet haben, sodass der vermutete fremde Bestandtheil kein zufälliger sein kann. Wir werden selbstverständlich die Frage weiter verfolgen, indess bis jetzt können wir uns des Schlusses nicht erwehren, dass eine constante Maximalspannung der Dämpfe in dem bisher angenommenen Sinne nicht existirt.

Aachen, den 12. August 1880.

II. Ueber die Anwendung des electrodynamischen Potentials zur Bestimmung der ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte; von R. Clausius.¹⁾

(Aus den Verhandl. des naturhist. Vereins der preuss. Rheinlande und Westfalens, 37. 1880; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

§ 1.

Um die electrodynamischen Kräfte zwischen bewegten Electricitätstheilchen und die von ihnen gethane mechanische Arbeit auf bequeme Weise darzustellen, kann man bekanntlich das electrodynamische Potential anwenden, welches für diese Kräfte eine ähnliche Erleichterung der Rechnungen

1) Vorgetragen in der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- u. Heilkunde am 12. Juli 1880.

gewährt wie das electrostatische Potential für die electrostatischen Kräfte. Seine Bedeutung ist dieselbe wie die des electrostatischen Potentials. Wie nämlich das letztere dadurch definirt wird, dass die während einer Bewegung der Electricitätstheilchen von den electrostatischen Kräften gethanen Arbeit gleich der dabei eingetretenen Abnahme des electrostatischen Potentials ist, so wird auch das electrodynamische Potential dadurch definirt, dass die von den electrodynamischen Kräften gethanen Arbeit gleich der Abnahme des electrodynamischen Potentials ist. In der Form unterscheidet sich aber das electrodynamische Potential dadurch wesentlich von dem electrostatischen, dass es nicht nur die Coordinaten, sondern auch die Geschwindigkeitscomponenten der Electricitätstheilchen enthält, und hiermit hängt zugleich ein Unterschied in dem Verfahren, mittelst dessen aus ihm die Kraftcomponenten abzuleiten sind, zusammen.

Will man nun diejenige Kraft, welche ein galvanischer Strom (der in Bewegung begriffen und veränderlich sein kann), auf ein bewegtes Electricitätstheilchen ausübt, mit Hülfe des electrodynamischen Potentials bestimmen, so darf man das letztere im allgemeinen nicht so bilden, dass man für jedes Stromelement die beiden Potentialausdrücke, welche sich auf die in dem betreffenden Leiterelemente befindliche positive und negative Electricität beziehen, einfach zu einer algebraischen Summe vereinigt und dann das Stromelement als ein Ganzes behandelt, sondern man muss vielmehr die beiden einzelnen Electricitätsmengen besonders betrachten, da es sich nicht blos darum handelt, welchen Bewegungszustand sie in dem betreffenden Leiterelemente haben, sondern auch darum, wie ihr Bewegungszustand sich beim Uebergange aus diesem Leiterelemente in die anliegenden ändert, was für die beiden Electricitäten in verschiedener Weise stattfindet. Dadurch werden natürlich die Formeln etwas complicirt. In gewissen Fällen aber, insbesondere in dem Falle, wo der Strom, dessen Einwirkung auf ein bewegtes Electricitätstheilchen man bestimmen will, geschlossen ist, vereinfacht sich die Sache in der Weise, dass man

ausser der Stromintensität nur die Lage und Richtung der Stromelemente zu betrachten hat, ohne auf die in ihnen befindlichen beiden Electricitäten besonders Rücksicht zu nehmen. Dadurch gelangt man dann zu Formeln von ausserordentlicher Einfachheit, die für die Bestimmung der ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte grosse Erleichterungen gewähren und das ganze darauf bezügliche Gebiet von mathematischen Entwicklungungen sehr übersichtlich machen.

Diese Formeln will ich mir erlauben, nachstehend zu entwickeln, und zwar nicht nur aus dem von mir aufgestellten electrodynamischen Grundgesetze, sondern auch aus dem Riemann'schen und Weber'schen Grundgesetze. Man wird sehen, dass die den drei Grundgesetzen entsprechenden Resultate bei dieser Formulirung nur durch einzelne, leicht bestimmbarre Glieder voneinander abweichen, und sich daher sehr bequem untereinander vergleichen lassen.

§ 2.

Eine bewegte Electricitätsmenge, auf deren Grösse es nicht ankommt, und die wir daher als eine Electricitäts-einheit annehmen wollen, befindet sich zur Zeit t im Punkte x, y, z und habe die Geschwindigkeitscomponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$. Ferner sei ein galvanischer Strom s' gegeben, welcher ebenfalls in Bewegung sein kann. Den Strom wollen wir vorläufig der Einfachheit wegen als einen linearen annehmen, da hierin keine wesentliche Beschränkung liegt, indem man sich einen nicht linearen Strom immer in eine unendliche Anzahl von unendlich dünnen Stromfäden, die sich als lineare Ströme ansehen lassen, zerlegt denken kann.

Betrachten wir nun in dem Leiter des Stromes zunächst ein einzelnes Theilchen der strömenden Electricität, so hat dieses eine doppelte Bewegung, erstens die Strömungsbewegung in dem Leiter und zweitens die Bewegung des Leiters selbst. Um die durch diese beiden Bewegungen verursachten Veränderungen der in Betracht kommenden Grössen von

einander zu unterscheiden, wollen wir, ähnlich wie ich es schon in einer früheren Untersuchung¹⁾ gethan habe, folgende Bezeichnungsweisen einführen. Die Coordinaten eines im Leiter festen Punktes betrachten wir einfach als Functionen der Zeit t . Zur Bestimmung der Coordinaten des im Leiter strömenden Electricitätstheilchens aber nehmen wir noch eine zweite Veränderliche zu Hülfe, welche die Lage des Theilchens in dem Leiter bestimmt, nämlich den auf der Leitercurve gemessenen Abstand s' des Theilchens von irgend einem Anfangspunkte. Demnach ist jede Coordinate des Theilchens als Function von t und s' zu betrachten, wobei s' selbst wieder als Function von t angesehen werden kann. Seien also x' , y' , z' die Coordinaten des Electricitätstheilchens zur Zeit t , so zerfällt der vollständige Differentialcoefficient jeder dieser Coordinaten nach t in zwei Glieder, welche die partiellen Differentialcoefficienten nach t und s' enthalten, sodass man für jede Coordinate eine Gleichung von folgender Form erhält:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{\partial x'}{\partial s'} \frac{ds'}{dt}.$$

Für den Differentialcoefficienten $\frac{ds'}{dt}$, welcher die Strömungsgeschwindigkeit darstellt, wollen wir ein einfaches Zeichen einführen, und zwar wollen wir die Strömungsgeschwindigkeit der positiven Electricität mit c' und die der negativen Electricität mit $-c'_1$ bezeichnen, wobei es uns dann unbenommen bleibt, je nach der speciellen Annahme, welche wir über das Verhalten der beiden Electricitäten machen, die Grössen c' und c'_1 als untereinander gleich zu betrachten, oder eine derselben gleich Null zu setzen, oder ihnen irgend welche voneinander verschiedene Werthe zuzuschreiben. Mit Hülfe dieser Bezeichnung erhält man statt der vorigen Gleichung folgende zwei auf die positive und negative Electricität bezügliche Gleichungen:

1) Clausius, Verhandl. des naturhist. Vereins der preuss. Rheinl. u. Westf. **33.** p. 407. 1876; Wied. Ann. **1.** p. 14. 1877 u. Mechanische Wärmetheorie **2.** Abschn. X.

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx'}{dt} = \frac{\partial x'}{\partial t} + c' \frac{\partial x'}{\partial s'} \\ \frac{dx'}{dt} = \frac{\partial x'}{\partial t} - c'_1 \frac{\partial x'}{\partial s'} \end{array} \right.$$

Bei etwaiger zweiter Differentiation nach t ist zu berücksichtigen, dass auch die Grössen c' und c'_1 wieder als Functionen von t und s' zu behandeln sind, indem sowohl an einem bestimmten Punkte des Leiters die Strömungsgeschwindigkeit sich mit der Zeit ändern kann, wenn die Stromintensität veränderlich ist, als auch zu einer bestimmten Zeit die Strömungsgeschwindigkeit an verschiedenen Punkten des Leiters verschieden sein kann, wenn der Leiter nicht überall gleichen Querschnitt und gleiche Beschaffenheit hat.

Der Abstand r zwischen dem betrachteten im Leiter s' strömenden Electricitätstheilchen und der im Punkte x, y, z befindlichen Electricitätseinheit ist ebenfalls als Function von t und s' anzusehen, und der vollständige Differentialcoefficient von r nach t ist also für positive und negative strömende Electricität in folgenden Weisen zu bilden:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial t} + c' \frac{\partial r}{\partial s'} \\ \frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial t} - c'_1 \frac{\partial r}{\partial s'} \end{array} \right.$$

Hierin umfasst der partielle Differentialcoefficient $\frac{\partial r}{\partial t}$ die beiden Veränderungen, welche r einerseits durch die Bewegung der Electricitätseinheit und andererseits durch die Bewegung des das strömende Electricitätstheilchen enthaltenden Leiterelements ds' erleidet, während $\frac{\partial r}{\partial s'}$ sich auf die Veränderung bezieht, welche r durch die in dem Leiter stattfindende Strömungsbewegung des Electricitätstheilchens erleidet.

Unter Anwendung dieser Bezeichnungsweise möge nun die x -Komponente der Kraft bestimmt werden, welche ein Stromelement ds' auf die bewegte Electricitätseinheit ausübt, und zwar zunächst nach dem von mir aufgestellten electrodynamischen Grundgesetze, weil dieses für die Behandlung am bequemsten ist, und die einfachsten Ausdrücke liefert,

zu denen man dann, um die den beiden anderen Grundgesetzen entsprechenden Ausdrücke zu erhalten, noch gewisse Glieder hinzufügen muss.

3.

Nach meinem Grundgesetze wird die x -Komponente der Kraft, welche ein bewegtes Electricitätstheilchen e von einem andern bewegten Electricitätstheilchen e' erleidet, durch folgende Formel dargestellt:

$$ee' \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[-1 + k \left(\frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt} + \frac{dy}{dt} \frac{dy'}{dt} + \frac{dz}{dt} \frac{dz'}{dt} \right) \right] - k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right) \right\},$$

welche sich, wenn wir eine Summe von drei der Form nach gleichen Gliedern, welche sich auf die drei Coordinatenrichtungen beziehen, dadurch andeuten, dass wir nur das auf die x -Richtung bezügliche Glied hinschreiben und davor das Summenzeichen setzen, etwas kürzer so schreiben lässt:

$$ee' \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(-1 + k \sum \frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt} \right) - k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right) \right].$$

Wir nehmen nun im Punkte x', y', z' ein Stromelement ds' an, in welchem die positive Electricitätsmenge $h'ds'$ mit der Geschwindigkeit c' und die negative Electricitätsmenge $-h'ds'$ mit der Geschwindigkeit $-c'_1$ strömt, und wollen zunächst von derjenigen Kraft, welche die positive Electricitätsmenge $h'ds'$ auf die im Punkte x, y, z gedachte bewegte Electricitätseinheit ausübt, die x -Komponenten bestimmen. Dazu haben wir in dem vorigen Ausdrucke e und e' durch 1 und $h'ds'$ zu ersetzen, wodurch wir erhalten:

$$ds \left[h' \frac{\partial}{\partial x} \left(-1 + k \sum \frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt} \right) - kh' \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right) \right].$$

Das hier vorkommende Product:

$$h' \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right)$$

können wir in eine andere Form bringen, und da die entsprechende Umformung auch sonst häufig anzuwenden ist,

so wollen wir sie gleich etwas allgemeiner durchführen. Sei F irgend eine Grösse, welche in der Weise, wie es im vorigen Paragraphen von den auf die positive strömende Electricität bezüglichen Grössen gesagt wurde, von t und s' abhängt, dann kann man, gemäss (1) und (2) schreiben:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + c' \frac{\partial F}{\partial s'}$$

oder nach Multiplication mit h' :

$$h' \frac{dF}{dt} = h' \frac{\partial F}{\partial t} + h' c' \frac{\partial F}{\partial s'},$$

und dieses kann man umändern in:

$$h' \frac{dF}{dt} = h' \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial (h' c' F)}{\partial s'} - F \frac{\partial (h' c')}{\partial s'}.$$

Hierin lässt sich der Differentialcoefficient $\frac{\partial (h' c')}{\partial s'}$ durch einen andern ersetzen. Das Leiterelement ds' ist von zwei Querschnitten begrenzt, welche den Bogenlängen s' und $s' + ds'$ entsprechen. Die beiden Electricitätsmengen, welche während der Zeit dt durch diese beiden Querschnitte strömen, und von denen die erste in das Element ds' hinein und die andere aus ihm herausströmt, werden dargestellt durch:

$$h' c' dt \text{ und } \left(h' c' + \frac{\partial (h' c')}{\partial s'} ds' \right) dt,$$

und daraus folgt, dass die während der Zeit dt stattfindende Zunahme der in ds' befindlichen positiven Electricitätsmenge durch:

$$-\frac{\partial (h' c')}{\partial s'} ds' dt$$

dargestellt wird. Dieselbe Zunahme kann aber andererseits auch durch:

$$\frac{\partial h'}{\partial t} ds' dt$$

bezeichnet werden, und wir erhalten somit die Gleichung:

$$(3) \quad \frac{\partial h'}{\partial t} = -\frac{\partial (h' c')}{\partial s'}$$

Dadurch geht die obige Gleichung über in:

$$h' \frac{dF}{dt} = h' \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial (h' c' F)}{\partial s'} + F \frac{\partial h'}{\partial t},$$

oder, nach Zusammenziehung des ersten und letzten Gliedes an der rechten Seite, in:

$$(4) \quad h' \frac{dF}{dt} = \frac{\partial (h' F)}{\partial t} + \frac{\partial (h' c' F)}{\partial s'}.$$

Kehren wir nun zu dem Ausdrucke der x -Componente der von der positiven Electricitätsmenge $h' ds'$ auf die Electricitätseinheit ausgeübten Kraft zurück und wenden die vorige Umformungsweise auf das Product $h' \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right)$ an, worin $\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt}$ die Grösse ist, welche vorher allgemein mit F bezeichnet wurde, so geht der Ausdruck über in:

$$ds' \left[\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \left(-1 + k \sum \frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt} \right) - k \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{h' dx'}{r dt} \right) - k \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{h' c' dx'}{r dt} \right) \right].$$

Hierin möge endlich noch der Differentialcoefficient $\frac{dx'}{dt}$ gemäss (1) in seine beiden Theile zerlegt werden, dann nimmt der Ausdruck folgende Form an:

$$\begin{aligned} & ds' \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \left[-1 + k \sum \frac{dx}{dt} \left(\frac{\partial x'}{\partial t} + c' \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right] - k \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{h' \partial x'}{r \partial t} + \frac{h' c' \partial x'}{r \partial s'} \right) \right. \\ & \quad \left. - k \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{h' c' \partial x'}{r \partial t} + \frac{h' c'^2}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right\}. \end{aligned}$$

In entsprechender Weise können wir nun auch die x -Componeten derjenigen Kraft ausdrücken, welche die in dem Elemente ds' enthaltene negative Electricitätsmenge $-h' ds'$, deren Strömungsgeschwindigkeit $-c'_1$ ist, auf die Electricitätseinheit ausübt. Dazu haben wir in dem vorigen Ausdrucke h' durch $-h'$ und c' durch $-c'_1$ zu ersetzen, wodurch wir erhalten:

$$ds' \left\{ -h' \frac{\partial}{\partial x} \left[-1 + k \Sigma \frac{dx}{dt} \left(\frac{\partial x'}{\partial t} - c'_1 \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right] - k \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{h'}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{h' c'_1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) - k \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{h' c'_1}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{h' c'^2_1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right\}.$$

Die Summe dieser beiden Ausdrücke stellt die x -Komponente der Kraft dar, welche das Stromelement ds' im ganzen auf die Electricitätseinheit ausübt. Bei der Bildung dieser Summe heben sich mehrere Glieder auf, und andere gestatten dadurch eine Vereinfachung, dass das Product $h' (c' + c'_1)$ durch das Zeichen i' , welches die Stromintensität in ds' bedeutet, ersetzt werden kann, woraus zugleich folgt, dass das Product $h' (c'^2 - c'^2_1)$, welches man auch in der Form $h' (c' + c'_1) (c' - c'_1)$ schreiben kann, sich durch $i' (c' - c'_1)$ ersetzen lässt. Man erhält daher, wenn man die x -Komponente der Kraft, welche das Stromelement ds' auf die Electricitätseinheit ausübt, mit $\xi ds'$ bezeichnet, die Gleichung:

$$(5) \quad \xi = k \left[i' \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i' \partial x'}{\partial s'} \right) - \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial t} + \frac{i' (c' - c'_1) \partial x'}{r \partial s'} \right) \right].$$

§ 4.

Es möge nun in derselben Weise das Riemann'sche Grundgesetz behandelt werden, was im Anschlusse an das Vorige sehr leicht ist.

Die x -Komponente der Kraft, welche ein bewegtes Electricitätstheilchen e von einem bewegten Electricitätstheilchen e' erleidet, wird nach Riemann durch folgende Formel ausgedrückt:

$$ee' \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[-1 - \frac{k}{2} \Sigma \left(\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right)^2 \right] + k \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{r} \left(\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right) \right] \right\}.$$

Diese Formel lässt sich auch folgendermassen schreiben:

$$ee' \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left(-1 + k \Sigma \frac{dx dx'}{dt dt} \right) - k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right) \right] \\ + ee' k \left\{ - \frac{1}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \Sigma \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dx'}{dt} \right)^2 \right] + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\}.$$

Das erste Glied dieses Ausdrückes stimmt vollständig mit dem Ausdrucke überein, welcher nach meinem Grundgesetze die betreffende Kraftkomponente darstellt, und wir können somit für dieses Glied die schon im vorigen § ausgeführten Entwickelungen benutzen und brauchen nur noch für das zweite Glied die Entwickelungen auszuführen.

Zur Bestimmung der von einem Stromelement ds' auf eine bewegte Electricitätseinheit ausgeübten Kraft betrachten wir in dem Elemente zuerst wieder die positive Electricitätsmenge $h' ds'$, welche mit der Geschwindigkeit c' strömt. Um für diese Electricitätsmenge den Theil der Kraftkomponente auszudrücken, welcher dem zweiten Gliede des vorigen Ausdrückes entspricht, haben wir in demselben e und e' durch 1 und $h' ds'$ zu ersetzen, wodurch wir erhalten:

$$kds' \left\{ - \frac{h'}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \Sigma \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dx'}{dt} \right)^2 \right] + h' \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\}.$$

Hierin setzen wir gemäss (1) und (2):

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{\partial x'}{\partial t} + c' \frac{\partial x'}{\partial s'} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) + c' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right),$$

wodurch der Ausdruck übergeht in:

$$kds' \left\{ - \frac{h'}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \Sigma \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{\partial x'}{\partial t} \right)^2 + 2c' \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + c'^2 \left(\frac{\partial x'}{\partial s'} \right)^2 \right] \right. \\ \left. + h' \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) + h' c' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\}.$$

Der entsprechende Ausdruck für die negative Electricitätsmenge $-h' ds'$, welche mit der Geschwindigkeit $-c'_1$ strömt, lautet:

$$ds' \left\{ -h' \frac{\partial}{\partial x} \left[-1 + k \Sigma \frac{dx}{dt} \left(\frac{\partial x'}{\partial t} - c'_1 \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right] - k \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{h'}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{h' c'_1}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) - k \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{h' c'_1}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{h' c'^2}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right\}.$$

Die Summe dieser beiden Ausdrücke stellt die x -Componente der Kraft dar, welche das Stromelement ds' im ganzen auf die Electricitätseinheit ausübt. Bei der Bildung dieser Summe heben sich mehrere Glieder auf, und andere gestatten dadurch eine Vereinfachung, dass das Product $h' (c' + c'_1)$ durch das Zeichen i' , welches die Stromintensität in ds' bedeutet, ersetzt werden kann, woraus zugleich folgt, dass das Product $h' (c'^2 - c'^2_1)$, welches man auch in der Form $h' (c' + c'_1) (c' - c'_1)$ schreiben kann, sich durch $i' (c' - c'_1)$ ersetzen lässt. Man erhält daher, wenn man die x -Componente der Kraft, welche das Stromelement ds' auf die Electricitätseinheit ausübt, mit $\mathfrak{x} ds'$ bezeichnet, die Gleichung:

$$(5) \quad \mathfrak{x} = k \left[i' \frac{\partial}{\partial x} \Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) - \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} + \frac{i' (c' - c'_1)}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right) \right].$$

§ 4.

Es möge nun in derselben Weise das Riemann'sche Grundgesetz behandelt werden, was im Anschlusse an das Vorige sehr leicht ist.

Die x -Componente der Kraft, welche ein bewegtes Electricitätstheilchen e von einem bewegten Electricitätstheilchen e' erleidet, wird nach Riemann durch folgende Formel ausgedrückt:

$$ee' \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[-1 - \frac{k}{2} \Sigma \left(\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right)^2 \right] + k \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{r} \left(\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right) \right] \right\}.$$

Diese Formel lässt sich auch folgendermassen schreiben:

$$ee' \left[\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \left(-1 + k \Sigma \frac{dx dx'}{dt dt} \right) - k \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx'}{dt} \right) \right] \\ + ee' k \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \Sigma \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dx'}{dt} \right)^2 \right] + \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\}.$$

Das erste Glied dieses Ausdrückes stimmt vollständig mit dem Ausdrucke überein, welcher nach meinem Grundgesetze die betreffende Kraftkomponente darstellt, und wir können somit für dieses Glied die schon im vorigen § ausgeführten Entwickelungen benutzen und brauchen nur noch für das zweite Glied die Entwickelungen auszuführen.

Zur Bestimmung der von einem Stromelement ds' auf eine bewegte Electricitätseinheit ausgeübten Kraft betrachten wir in dem Elemente zuerst wieder die positive Electricitätsmenge $h' ds'$, welche mit der Geschwindigkeit c' strömt. Um für diese Electricitätsmenge den Theil der Kraftkomponente auszudrücken, welcher dem zweiten Gliede des vorigen Ausdrückes entspricht, haben wir in demselben e und e' durch 1 und $h' ds'$ zu ersetzen, wodurch wir erhalten:

$$k ds' \left\{ -\frac{h'}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \Sigma \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dx'}{dt} \right)^2 \right] + h' \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\}.$$

Hierin setzen wir gemäss (1) und (2):

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{\partial x'}{\partial t} + c' \frac{\partial x'}{\partial s'} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) + c' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right),$$

wodurch der Ausdruck übergeht in:

$$k ds' \left\{ -\frac{h'}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} \Sigma \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{\partial x'}{\partial t} \right)^2 + 2c' \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + c'^2 \left(\frac{\partial x'}{\partial s'} \right)^2 \right] \right. \\ \left. + h' \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) + h' c' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\}.$$

Der entsprechende Ausdruck für die negative Electricitätsmenge $-h' ds'$, welche mit der Geschwindigkeit $-c'_1$ strömt, lautet:

$$kds' \left\{ \frac{h'}{2} \frac{\partial}{\partial x} \Sigma \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{\partial x'}{\partial t} \right)^2 - 2c'_1 \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + c'^2_1 \left(\frac{\partial x'}{\partial s'} \right)^2 \right] \right. \\ \left. - h' \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) + h' c'_1 \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\}.$$

Durch Addition dieser beiden Ausdrücke erhält man:

$$kds' \left\{ -i' \frac{\partial}{\partial x} \Sigma \left[\frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{c' - c'_1}{2} \left(\frac{\partial x'}{\partial s'} \right)^2 \right] + i' \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{1}{r} \frac{dx}{dt} \right) \right\},$$

wofür man, wegen der selbstverständlichen Gleichung:

$$\Sigma \left(\frac{\partial x'}{\partial s'} \right)^2 = \left(\frac{\partial x'}{\partial s'} \right)^2 + \left(\frac{\partial y'}{\partial s'} \right)^2 + \left(\frac{\partial z'}{\partial s'} \right)^2 = 1,$$

und weil i' von s' unabhängig ist und daher im letzten Gliede mit unter das Differentiationszeichen gesetzt werden darf, auch schreiben kann:

$$kds' \left[-i' \frac{\partial}{\partial x} \left(\Sigma \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{c' - c'_1}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{i' dx}{r dt} \right) \right].$$

Dieses ist der aus dem zweiten Gliede des obigen Ausdruckes hervorgehende Bestandtheil der x -Komponente der Kraft, welche das Stromelement ds' auf eine bewegte Electricitätseinheit nach dem Riemann'schen Grundgesetze ausübt. Der aus dem ersten Gliede hervorgehende Bestandtheil stimmt, wie schon gesagt, mit dem nach meinem Grundgesetze geltenden Werthe der Kraftkomponente überein, welchen wir mit $\xi ds'$ bezeichnen und im vorigen § bestimmt haben. Bezeichnen wir daher den ganzen nach dem Riemann'schen Grundgesetze geltenden Werth der Kraftkomponente mit $\xi_1 ds'$, so erhalten wir:

$$(6) \quad \xi_1 = \xi + k \left[-i' \frac{\partial}{\partial x} \left(\Sigma \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{c' - c'_1}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{i' dx}{r dt} \right) \right].$$

§ 5.

Es muss nun drittens noch das Weber'sche Grundgesetz in gleicher Weise behandelt werden.

Nach diesem Grundgesetze findet zwischen zwei bewegten Electricitätstheilchen e und e' eine Abstossung von der Stärke:

$$\frac{ee'}{r^2} \left[1 - \frac{k}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + kr \frac{d^2 r}{dt^2} \right]$$

statt, und hieraus erhält man die x -Komponente der Kraft, welche das Theilchen e erleidet, durch Multiplikation mit $\frac{x-x'}{r}$, also:

$$ee' \frac{x-x'}{r^3} \left[1 - \frac{k}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + kr \frac{d^2 r}{dt^2} \right].$$

Indem wir diesen Ausdruck auf die im Stromelemente ds' mit der Geschwindigkeit c' strömende Electricitätsmenge $h' ds'$ und auf die bewegte Electricitätseinheit anwenden, haben wir zunächst wieder e und e' durch 1 und $h' ds'$ zu ersetzen. Alsdann wollen wir gemäss (4) folgende Umformung vornehmen:

$$h' \frac{d^2 r}{dt^2} = h' \frac{d}{dt} \left(\frac{dr}{dt} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(h' \frac{dr}{dt} \right) + \frac{\partial}{\partial s'} \left(h' c' \frac{dr}{dt} \right),$$

und ausserdem durchweg setzen:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial r}{\partial t} + c' \frac{\partial r}{\partial s'}.$$

Dann kommt:

$$ds' \frac{x-x'}{r^3} \left\{ h' - \frac{k}{2} \left[h' \left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)^2 + 2h' c' \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} + h' c'^2 \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] \right. \\ \left. + kr \frac{\partial}{\partial t} \left(h' \frac{\partial r}{\partial t} + h' c' \frac{\partial r}{\partial s'} \right) + kr \frac{\partial}{\partial s'} \left(h' c' \frac{\partial r}{\partial t} + h' c'^2 \frac{\partial r}{\partial s'} \right) \right\}.$$

Ebenso erhalten wir für die mit der Geschwindigkeit $-c'_1$ strömende negative Electricitätsmenge $-h' ds'$:

$$ds' \frac{x-x'}{r^3} \left\{ -h' - \frac{k}{2} \left[-h' \left(\frac{\partial r}{\partial t} \right)^2 + 2h' c'_1 \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} - h' c'^2 \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] \right. \\ \left. + kr \frac{\partial}{\partial t} \left(-h' \frac{\partial r}{\partial t} + h' c'_1 \frac{\partial r}{\partial s'} \right) + kr \frac{\partial}{\partial s'} \left(h' c'_1 \frac{\partial r}{\partial t} - h' c'^2 \frac{\partial r}{\partial s'} \right) \right\}.$$

Die Summe dieser beiden Ausdrücke stellt die x -Komponente der Kraft dar, welche das ganze Stromelement ds'

auf die Electricitätseinheit nach dem Weber'schen Grundgesetze austüben muss. Wird diese mit $\xi_2 ds'$ bezeichnet, so kommt:

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_2 = k \frac{x-x'}{r^3} \left\{ -i' \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} + r \frac{\partial}{\partial t} \left(i' \frac{\partial r}{\partial s'} \right) - \frac{1}{2} i' (c' - c'_1) \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right. \\ \qquad \left. + r \frac{\partial}{\partial s'} \left[i' \frac{\partial r}{\partial t} + i' (c' - c'_1) \frac{\partial r}{\partial s'} \right] \right\}. \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck von ξ_2 lässt sich, ähnlich wie der obige Ausdruck von ξ_1 , in eine solche Form bringen, dass er als Summe von ξ und einigen hinzugefügten Gliedern erscheint. Wir wollen dazu die vorige Gleichung mit k dividiren, dann an der rechten Seite die angedeutete Multiplication mit $\frac{x-x'}{r^3}$ ausführen und zugleich mit einigen Gliedern noch eine Zerlegung vornehmen. Die so entstehenden Glieder wollen wir durch darüber geschriebene Zahlen numeriren, um sie nachher durch die Nummern einfach bezeichnen zu können:

$$\begin{aligned} \frac{\xi_2}{k} = & -i' \frac{x-x'}{r^3} \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} + \frac{x-x'}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(i' \frac{\partial r}{\partial s'} \right) - \frac{i' (c' - c'_1)}{2} \frac{x-x'}{r^3} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \\ & + i' \frac{4}{r^2} \frac{\partial^2 r}{\partial t \partial s'} + \frac{x-x'}{r^2} \frac{\partial}{\partial s'} \left[i' (c' - c'_1) \frac{\partial r}{\partial s'} \right]. \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise wollen wir den Ausdruck von ξ , welcher in Gleichung (5) gegeben ist, behandeln, dabei aber das erste Glied noch besonders umformen. Man kann nämlich setzen:

$$\frac{\partial^3 (r^2)}{\partial t \partial s'} = 2 \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} + 2r \frac{\partial^2 r}{\partial t \partial s'},$$

und zugleich erhält man aus $r^2 = \Sigma (x-x')^2$:

$$\frac{\partial^2 (r^2)}{\partial t \partial s'} = -2 \Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} - 2 \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x-x') \frac{\partial x'}{\partial t}.$$

Aus der Vereinigung dieser beiden Gleichungen ergibt sich:

$$\Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} = -\frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} - r \frac{\partial^2 r}{\partial t \partial s'} - \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x-x') \frac{\partial x'}{\partial t}.$$

Die hier an der rechten Seite stehende algebraische Summe wollen wir in der Gleichung (5) für $\Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'}$ einsetzen. Zu-

gleich wollen wir die sämmtlichen Vorzeichen dieser Gleichung umkehren, sodass sie nach der Division durch k die Grösse $-\frac{\xi}{k}$ bestimmt, und zwar in folgender Weise:

$$\begin{aligned} -\frac{\xi}{k} = & -i' \frac{x-x'}{r^3} \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial s'}{\partial s} - i' \frac{x-x'}{r^2} \frac{\partial^2 r}{\partial t \partial s'} - i' \frac{x-x'}{r^3} \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma(x-x') \frac{\partial x'}{\partial t} \\ & + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i'}{r} \right) \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{i'}{r} \frac{\partial^2 x'}{\partial t \partial s'} + \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{i'(c'-c'_1)}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} \right). \end{aligned}$$

Die in diesen beiden Ausdrücken vorkommenden zwölf Glieder bilden zusammen den Ausdruck von $\frac{\xi_2 - \xi}{k}$, und es kommt nun darauf an, denselben in eine möglichst einfache und für die weiteren Rechnungen zweckmässige Form zu bringen, was durch geeignete Gruppierung der Glieder geschehen kann. Man erhält nämlich, wenn man die Glieder kurz durch ihre Nummern andeutet:

$$4+7=0$$

$$1+6+2+9=-\frac{\partial}{\partial s'} \left[(x-x') \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i'}{r} \right) \right]$$

$$8+10=\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i'}{r} \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma(x-x') \frac{\partial x'}{\partial t} \right]$$

$$3+5+12=-\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i'(c'-c'_1)}{2r} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] - \frac{\partial}{\partial s'} \left[i'(c'-c'_1) \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial s'} \right].$$

Hiermit sind ausser dem 11. Gliede, welches noch besonders zu berücksichtigen ist, alle Glieder in Rechnung gebracht, und es kommt daher im ganzen:

$$\begin{aligned} \frac{\xi_2 - \xi}{k} = & \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i'}{r} \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma(x-x') \frac{\partial x'}{\partial t} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i'(c'-c'_1)}{2r} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] \\ & - \frac{\partial}{\partial s'} \left[(x-x') \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i'}{r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{i' \partial x}{r \partial t} \right) - \frac{\partial}{\partial s'} \left[i'(c'-c'_1) \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial s'} \right]; \end{aligned}$$

und da alle hierin vorkommenden Glieder Differentialcoefficienten nach x oder s' sind, so lassen sie sich in zwei Differentialcoefficienten zusammenfassen. Aus dieser Gleichung erhalten wir den gesuchten Ausdruck von ξ_2 , nämlich:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_2 = \xi + k \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{i'}{r} \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x - x') \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{i' (c' - c'_1)}{2r} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] \\ \quad - k \frac{\partial}{\partial s'} \left[(x - x') \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i'}{r} \right) - \frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial t} + i' (c' - c'_1) \frac{\partial^2 r}{\partial x \partial s'} \right]. \end{array} \right.$$

§ 6.

In den drei vorstehenden Paragraphen ist die x -Komponente der Kraft, welche ein Stromelement ds' auf eine bewegte Electricitätseinheit ausübt, aus den drei Grundgesetzen abgeleitet. In jedem der drei unter (5), (6) und (8) gegebenen Ausdrücke findet sich ein Glied, welches ein Differentialcoefficient nach s' ist, und welches daher bei der Integration über einen geschlossenen Strom s' verschwindet. Die von einem geschlossenen Strom oder auch von einem Systeme geschlossener Ströme ausgeübte Kraft wird daher durch Ausdrücke von vereinfachter Form dargestellt, welche wir jetzt näher betrachten wollen.

Wir gehen zunächst von dem in Gleichung (5) gegebenen Ausdrucke aus. Indem wir diesen mit ds' multipliciren und dann über einen geschlossenen Strom oder ein System von geschlossenen Strömen integrieren, erhalten wir die x -Komponente derjenigen Kraft, welche der Strom oder das Stromsystem nach meinem Grundgesetze auf eine bewegte Electricitätseinheit ausüben muss. Bezeichnen wir diese x -Komponente mit \mathfrak{X} , so kommt:

$$(9) \quad \mathfrak{X} = k \int i' \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} \Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds' - k \int \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right) ds'.$$

In dieser Gleichung ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die Länge des geschlossenen Leiters s' unverändert bleibe, sodass diejenigen Elemente ds' , welche zu einer gegebenen Zeit den geschlossenen Leiter bilden, ihn auch für die folgende Zeit bilden, und kein Element ein- oder austrete. In der Wirklichkeit können aber auch solche Fälle vorkommen, wo die Länge des Leiters sich ändert, z. B. wenn an einer Stelle ein Gleiten zweier Theile des Leiters aufeinander stattfindet und bewirkt, dass Leiterstücke, welche vor-

her ausserhalb der Schliessung lagen, nachher innerhalb derselben liegen, oder umgekehrt. In den bei diesem Vorgange hinzukommenden Leitertheilen beginnt der Strom und in den ausscheidenden hört er auf, und durch diese Aenderung der Stromintensität in den einzelnen Leitertheilen wird eine Kraft bedingt, welche mit in Rechnung gebracht werden muss. Freilich sind wegen der grossen Geschwindigkeit, mit welcher das Anfangen und Aufhören des Stromes sich vollzieht, die Leitertheile, in welchen es in jedem Augenblicke stattfindet, sehr klein, dafür ist aber auch in ihnen der Differentialcoëfficient $\frac{\partial i'}{\partial t}$ sehr gross, und dadurch kann der betreffende Theil der Kraft doch einen beträchtlichen Werth annehmen. Es fragt sich nun, wie man diesen Theil der Kraft in der Formel mit ausdrücken kann.

Wir wollen die Stelle, an welcher das Eintreten (resp. Austreten) von Leiterstücken stattfindet, als Anfangs- und Endpunkt des geschlossenen Leiters s' wählen, sodass ein neu eintretendes Leiterstück sich gerade am Ende des Leiters anfügt. Wenn wir die Länge des Leiters zur Zeit t mit s'_1 bezeichnen, so stellt sich das während des Zeitelementes hinzukommende Leiterelement durch $\frac{ds'_1}{dt} dt$ dar. Bezeichnen wir ferner die sehr kurze Zeit, welche zur Entstehung des Stromes in einem in die Schliessung eingetretenen Leiterstück erforderlich ist, mit τ , so ist während der Verlängerung des Leiters ein am Ende desselben befindliches Stück von der Länge $\frac{ds'_1}{dt} \tau$ dasjenige, in welchem das Entstehen des Stromes stattfindet. Dieses Entstehen ist ein während der Zeit τ stattfindendes Anwachsen von Null bis zu dem für die übrige Leitung geltenden Werthe i' . Der Mittelwerth des Differentialcoëffizienten $\frac{\partial i'}{\partial t}$ in diesem Stücke während der Zeit τ ist somit gleich $\frac{i'}{\tau}$, und ebenso können wir den entsprechenden Mittelwerth des Differentialcoëffizienten $\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right)$ durch $\frac{1}{\tau} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right)_1$ darstellen, worin der an die

Klammer gesetzte Index 1 andeuten soll, dass die in der Klammer stehenden Grössen r und $\frac{\partial x'}{\partial s'}$ die zu s'_1 gehörigen Werthe haben.

Um nun in unserer Formel das Entstehen des Stromes in diesem kleinen Leiterstücke ebenfalls in Rechnung zu bringen, haben wir zu dem in der Formel vorkommenden zweiten Integrale, welches, wenn wir die Grenzen auch mit hinschreiben, die Form:

$$\int_0^{s'_1} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right) ds'$$

hat, eine Grösse hinzuzufügen, welche das Product aus dem eben bestimmten mittlern Differentialcoefficienten und aus der Länge des betreffenden Leiterstückes ist, also:

$$\frac{1}{\tau} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right)_1 \frac{ds'_1}{dt} \tau = \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right)_1 \frac{ds'_1}{dt}.$$
(10)

Es ist somit an die Stelle des vorstehenden Integrales folgende Summe zu setzen:

$$\int_0^{s'_1} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right) ds' + \left(\frac{i' \partial x'}{r \partial s'} \right)_1 \frac{ds'_1}{dt}.$$
(11)

Diese Summe ist aber nichts anderes, als der nach t genommene Differentialcoefficient des Integrales:

$$\int_0^{s'_1} \frac{i' \partial x'}{r \partial s'} ds',$$
(12)

wenn darin nicht nur die unter dem Integralzeichen stehende Grösse, sondern auch die obere Grenze s'_1 als Function von t betrachtet wird. Die mit dem obigen Integrale vorzunehmende Aenderung besteht also nur darin, dass die dort unter dem Integralzeichen angedeutete Differentiation vor dem Integralzeichen anzudeuten ist. Dabei ist noch zu bemerken, dass das über die ganze geschlossene Leitung ausgedehnte Integral nicht, wie ein auf ein einzelnes Leiter-element bezüglicher Ausdruck, als Function von t und s' , sondern nur als Function von t anzusehen ist, und dass

daher bei der Andeutung der Differentiation statt des runden ∂ in diesem Falle das aufrechte d angewandt werden kann, sodass der Ausdruck lautet:

$$\frac{d}{dt} \int_0^{s'} \frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds'.$$

Demnach geht die Gleichung (9) unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Länge des Leiters sich ändern kann, in folgende Gleichung über, in welcher wir die Grenzen des Integrales, deren Hinschreibung für die vorstehende Betrachtung zweckmässig war, jetzt der Einfachheit wegen wieder fortlassen wollen, weil sie sich, nachdem einmal gesagt ist, dass alle Integrale über den ganzen geschlossenen Leiter s' auszudehnen sind, von selbst verstehen:

$$(10) \quad \mathfrak{X} = k \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{i'}{r} \Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds' - k \frac{d}{dt} \int \frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds'.$$

Ebenso erhält man, wenn man diejenigen Werthe, welche dieselbe Kraftkomponente nach dem Riemann'schen und dem Weber'schen Grundgesetze annehmen müsste, mit \mathfrak{X}_1 und \mathfrak{X}_2 bezeichnet, aus den Gleichungen (6) und (8) folgende Gleichungen:

$$(11) \quad \mathfrak{X}_1 = \mathfrak{X} - k \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{i'}{r} \left(\Sigma \frac{\partial x' \partial x'}{\partial t \partial s'} + \frac{c' - c'_1}{2} \right) ds',$$

$$(12) \quad \mathfrak{X}_2 = \mathfrak{X} + k \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{i'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x - x') \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{c' - c'_1}{2} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] ds'.$$

Ganz entsprechende Ausdrücke, wie sie hier für die x -Komponente der Kraft abgeleitet sind, gelten natürlich auch für die y - und z -Komponente.

§ 7.

Die auf die drei Coordinatenrichtungen bezüglichen drei Kraftkomponenten lassen sich nun in der schon in § 1 besprochenen Weise auf eine Grösse zurückführen, aus der sie durch Differentiation abgeleitet werden können. Es ist dieses das electrodynamische Potential des geschlossenen Stromes oder Stromsystems auf die im Punkte x, y, z befindliche bewegte Electricitätseinheit. Da nun bei den von

der Bewegung unabhängigen Kräften dasjenige Potential eines gegebenen Agens, welches sich auf eine in einem Punkte concentrirt gedachte Einheit desselben Agens bezieht, nach Green die Potentialfunction genannt wird, so wollen wir dieselbe Unterscheidung auch hier einführen, und das electrodynamische Potential eines geschlossenen Stromes oder Stromsystems, sofern es sich auf eine in einem Punkte concentrirt gedachte Einheit von Electricität bezieht, die electrodynamische Potentialfunction nennen.

Diese electrodynamische Potentialfunction unterscheidet sich, wie in § 1 erwähnt wurde, schon äusserlich von jener Green'schen Potentialfunction, welche sich auf solche Kräfte bezieht, die von der Bewegung unabhängig sind. Sie enthält nämlich nicht nur die Coordinaten x, y, z der Electricitäts-einheit, sondern auch ihre Geschwindigkeitscomponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$. Was ferner die Operation anbetrifft, mittelst deren aus der electrodynamischen Potentialfunction die Kraft-componenten abzuleiten sind, so ist dieses dieselbe Operation wie die, welcher nach Lagrange die in allgemeinen Coordinaten ausgedrückte lebendige Kraft bei der Ableitung der Kraftcomponenten zu unterwerfen ist. Sei nämlich die electrodynamische Potentialfunction mit Π und die x -Componente der Kraft mit \mathfrak{X} bezeichnet, so ist folgende Gleichung zu bilden:

$$(13) \quad \mathfrak{X} = \frac{\partial \Pi}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \frac{dx}{dt}} \right).$$

Es kommt nun darauf an, die den drei Grundgesetzen entsprechenden Formen der Potentialfunction eines geschlossenen Stromes zu bilden.

Nach meinem Grundgesetze wird das electrodynamische Potential zweier in Punkten concentrirt gedachter Electricitätsmengen e und e' aufeinander dargestellt durch:

$$k \frac{ee'}{r} \sum \frac{dx}{dt} \frac{dx'}{dt}.$$

Wendet man diese Formel in der Weise an, dass man für e die Electricitätseinheit und für e' nacheinander die beiden in einem Stromelemente ds' enthaltenen Electricitätsmengen $h' ds'$ und $-h' ds'$ setzt, und in Bezug auf die Geschwindigkeitskomponenten der letzteren den Unterschied berücksichtigt, dass sie mit den Geschwindigkeiten c' und c'_1 in dem Leiter nach entgegengesetzten Richtungen strömen, während sie die etwaige Bewegung des Leiters gemeinsam haben, bildet man sodann die Summe dieser beiden Ausdrücke und setzt dabei $h'(c' + c'_1) = i'$, und integriert man endlich diese Summe über den geschlossenen Strom, so erhält man:

$$(14) \quad II = h \int \frac{i'}{r} \sum \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds'.$$

Setzt man nun diesen Ausdruck von II in die Gleichung (13) ein, so ergibt sich aus derselben für \mathfrak{X} in der That der durch die Gleichung (10) bestimmte Werth.

Da die in dem Ausdrucke von II vorkommenden Geschwindigkeitskomponenten $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ und $\frac{dz}{dt}$ von der Grösse i' , nach welcher zu integriren ist, unabhängig sind, so kann man sie auch aus dem Integralzeichen herausnehmen und dann dem Ausdrucke folgende Gestalt geben:

$$(15) \quad II = h \sum \frac{dx}{dt} \int \frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds'.$$

Die hier angedeutete Summe enthält drei Integrale, die sich nur dadurch voneinander unterscheiden, dass in ihnen entweder $\frac{\partial x'}{\partial s'}$ oder $\frac{\partial y'}{\partial s'}$ oder $\frac{\partial z'}{\partial s'}$ vorkommt. Diese drei Integrale, mit Einschluss des Factors h , wollen wir der Abkürzung wegen durch einfache Zeichen darstellen, indem wir setzen:

$$(16) \quad H_x = k \int \frac{i'}{r} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds'; \quad H_y = k \int \frac{i'}{r} \frac{\partial y'}{\partial s'} ds'; \quad H_z = k \int \frac{i'}{r} \frac{\partial z'}{\partial s'} ds'.$$

Dann kommt:

$$(17) \quad II = H_x \frac{dx}{dt} + H_y \frac{dy}{dt} + H_z \frac{dz}{dt},$$

oder unter Anwendung des Summenzeichens:

$$(17a) \quad \Pi = \Sigma H_x \frac{dx}{dt}.$$

Dadurch geht die Gleichung (13) über in:

$$(18) \quad \mathfrak{X} = \frac{\partial H_x}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial H_y}{\partial x} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial H_z}{\partial x} \frac{dz}{dt} - \frac{d H_x}{dt},$$

oder mit Hülfe des Summenzeichens:

$$(18a) \quad \mathfrak{X} = \frac{\partial}{\partial x} \Sigma H_x \frac{dx}{dt} - \frac{d H_x}{dt}.$$

Nach den Grundgesetzen von Riemann und Weber wird das electrodynamische Potential zweier in Punkten concentriert gedachter, bewegter Electricitätsmengen e und e' aufeinander durch die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} & -\frac{k e e'}{r} \Sigma \left(\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} \right)^2 \\ & -\frac{k e e'}{r} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \end{aligned}$$

dargestellt. Hieraus erhält man für das Potential eines geschlossenen Stromes s' auf eine Electricitätseinheit, also für die Potentialfunction des geschlossenen Stromes, welche nach diesen Grundgesetzen mit Π_1 und Π_2 bezeichnet werden möge, die Ausdrücke:

$$(19) \quad \Pi_1 = k \int \frac{i'}{r} \left[\Sigma \left(\frac{dx}{dt} - \frac{\partial x'}{\partial t} \right) \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{c' - c'_1}{2} \right] ds',$$

$$(20) \quad \Pi_2 = -k \int \frac{i'}{r} \left[\frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} + \frac{c' - c'_1}{2} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] ds'.$$

Den letztern Ausdruck kann man in folgender Weise umgestalten. Aus:

$$r^2 = \Sigma (x - x')^2$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} r \frac{\partial r}{\partial t} &= \Sigma (x - x') \left(\frac{dx}{dt} - \frac{\partial x'}{\partial t} \right) \\ &= \Sigma (x - x') \frac{dx}{dt} - \Sigma (x - x') \frac{\partial x'}{\partial t}, \end{aligned}$$

und hieraus erhält man weiter durch Differentiation nach s' :

$$\frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} + r \frac{\partial^2 r}{\partial t \partial s'} = -\Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x - x') \frac{\partial x'}{\partial t},$$

und somit:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'} = - \frac{1}{r} \Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x-x') \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{\partial^2 r}{\partial t \partial s'}.$$

Setzt man nun in die Gleichung (20) für $\frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial t} \frac{\partial r}{\partial s'}$ den hier gefundenen Ausdruck ein, dessen letztes Glied bei der Integration Null gibt, so erhält man:

$$(21) \quad \Pi_2 = k \int \frac{i'}{r} \left[\Sigma \frac{dx}{dt} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x-x') \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{c'-c'_1}{2} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] ds'.$$

In den beiden unter (19) und (21) gegebenen Ausdrücken von Π_1 und Π_2 stimmt das erste bei Auflösung der Klammern entstehende Glied mit dem unter (14) gegebenen Ausdrucke von Π überein, und man kann daher schreiben:

$$(22) \quad \Pi_1 = \Pi - k \int \frac{i'}{r} \left(\Sigma \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{c'-c'_1}{2} \right) ds',$$

$$(23) \quad \Pi_2 = \Pi + k \int \frac{i'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial s'} \Sigma (x-x') \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{c'-c'_1}{2} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] ds'.$$

Bildet man nun der Gleichung (13) entsprechend die Gleichungen:

$$(24) \quad \mathfrak{X}_1 = \frac{\partial \Pi_1}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi_1}{\partial \frac{dx}{dt}} \right),$$

$$(25) \quad \mathfrak{X}_2 = \frac{\partial \Pi_2}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi_2}{\partial \frac{dx}{dt}} \right),$$

und wendet man hierin für Π_1 und Π_2 die vorher gegebenen Ausdrücke an, in welchen die zu Π hinzugefügten Glieder die Geschwindigkeitskomponenten $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ und $\frac{dz}{dt}$ nicht enthalten und daher bei der Differentiation nach diesen Größen Null geben, so erhält man für \mathfrak{X}_1 und \mathfrak{X}_2 die unter (11) und (12) gegebenen Ausdrücke.

Zur Abkürzung mögen für jene von $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ und $\frac{dz}{dt}$ unabhängigen Zusatzglieder einfache Zeichen eingeführt werden, indem gesetzt wird:

$$(26) \quad G_1 = -k \int \frac{i'}{r} \left(\Sigma \frac{\partial x'}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{c'-c'_1}{2} \right) ds',$$

$$(27) \quad G_2 = k \int \frac{i'}{r} \left[\frac{\partial}{\partial s'} \Sigma(x - x') \frac{\partial x'}{\partial t} - \frac{c' - c'_1}{2} \left(\frac{\partial r}{\partial s'} \right)^2 \right] ds'.$$

Dann kommt:

$$(28) \quad \Pi_1 = \Pi + G_1$$

$$(29) \quad \Pi_2 = \Pi + G_2,$$

wodurch die Gleichungen (24) und (25) übergehen in folgende:

$$(30) \quad \mathfrak{X}_1 = \frac{\partial(\Pi + G_1)}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \frac{dx}{dt}} \right),$$

$$(31) \quad \mathfrak{X}_2 = \frac{\partial(\Pi + G_2)}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \frac{dx}{dt}} \right),$$

welche im Vereine mit (13) zur Vergleichung der Resultate der drei Grundgesetze sehr bequem sind.

Die im Vorstehenden eingeführte und in ihren drei, den drei Grundgesetzen entsprechenden Formen mit Π , Π_1 und Π_2 bezeichnete electrodynamische Potentialfunction eines geschlossenen Stromes, (resp. Stromsystems) ist, wie man leicht erkennt, sehr verschieden von derjenigen Potentialfunction, deren Differentialcoefficienten schon in der Ampère'schen Theorie der ponderomotorischen Kräfte vorkommen, und welche ich in einer früher veröffentlichten Auseinandersetzung¹⁾ die magnetische Potentialfunction des geschlossenen Stromes genannt und mit P bezeichnet habe. Diese letztere erhält man, wenn man sich den geschlossenen Strom in der bekannten Weise durch zwei magnetische Flächen ersetzt denkt und dann für die auf diesen Flächen befindlichen Magnetismusmengen die Green'sche Potentialfunction bildet, und demgemäß liegt ihre unmittelbar gegebene Bedeutung darin, dass sie durch ihre negativ genommenen Differentialcoefficienten nach x , y und z die in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten derjenigen Kraft darstellt, welche der geschlossene Strom auf eine im Punkte x , y , z gedachte Einheit von Magnetismus ausübt. Zur

1) Clausius, Die mechanische Behandlung der Electricität, Abschnitt VIII, p. 211. 1879.

Bestimmung der auf ein Stromelement ausgeübten ponderomotorischen Kraft und der in ihm inducirten electro-motorischen Kraft kann sie nur mittelbar und unter Zuhilfenahme besonderer theoretischer Betrachtungen dienen. Die electrodynamische Potentialfunction dagegen, welche in directer Weise zur Bestimmung der auf eine bewegte Electricitätseinheit ausgeübten Kraft dient, braucht nur auf die in dem Leiter befindliche Electricität angewandt zu werden, um ohne weiteres die ponderomotorische und electro-motorische Kraft zu bestimmen.

§ 8.

Um nun aus den vorstehenden Formeln die ponderomotorische Kraft abzuleiten, welche ein Stromelement von einem geschlossenen Strome erleidet, bilden wir zunächst aus der Potentialfunction die Potentiale des geschlossenen Stromes auf die beiden in dem Stromelemente fliessenden Electricitätsmengen. Aus diesen ergeben sich durch die oben angegebene Operation die in irgend eine Richtung, z. B. die x -Richtung, fallenden Componenten der Kräfte, welche die beiden Electricitätsmengen erleiden, und die Summe dieser beiden Componenten ist dann die betreffende, auf das ganze Stromelement bezügliche Kraftcomponente.

Es sei also im Punkte x, y, z ein Stromelement ds gegeben, in welchem die Electricitätsmengen hds und $-hds$ mit den Geschwindigkeiten c und c_1 nach entgegengesetzten Seiten strömen. Indem wir nun zuerst nach meinem Grundgesetze für die Potentialfunction den in Gleichung (17a) gegebenen Werth:

$$\Pi = \sum H_x \frac{dx}{dt}$$

in Anwendung bringen, erhalten wir für die positive Electricitätsmenge hds :

$$\text{Potential} = hds \sum H_x \frac{dx}{dt},$$

$$\text{Kraftcomp.} = hds \left(\frac{\partial}{\partial x} \sum H_x \frac{dx}{dt} - \frac{dH_x}{dt} \right).$$

Hierin haben wir zu setzen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s},$$

$$\frac{dH_x}{dt} = \frac{\partial H_x}{\partial t} + c \frac{\partial H_x}{\partial s},$$

wodurch die Ausdrücke übergehen in:

$$\text{Potential} = hds \sum H_x \left(\frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s} \right),$$

$$\text{Kraftcomp.} = hds \left[\frac{\partial}{\partial x} \sum H_x \left(\frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s} \right) - \frac{\partial H_x}{\partial t} - c \frac{\partial H_x}{\partial s} \right].$$

Ebenso erhalten wir für die negative Electricitätsmenge $-hds$, für welche wir die Strömungsgeschwindigkeit $-c_1$ in Anwendung bringen müssen:

$$\text{Potential} = -hds \sum H_x \left(\frac{\partial x}{\partial t} - c_1 \frac{\partial x}{\partial s} \right),$$

$$\text{Kraftcomp.} = -hds \left[\frac{\partial}{\partial x} \sum H_x \left(\frac{\partial x}{\partial t} - c_1 \frac{\partial x}{\partial s} \right) - \frac{\partial H_x}{\partial t} + c_1 \frac{\partial H_x}{\partial s} \right].$$

Addiren wir nun die auf die beiden Electricitäten bezüglichen Ausdrücke, so erhalten wir für das ganze Stromelement ds :

$$\text{Potential} = hds (c + c_1) \sum H_x \frac{\partial x}{\partial s},$$

$$\text{Kraftcomp.} = hds (c + c_1) \left(\frac{\partial}{\partial x} \sum H_x \frac{\partial x}{\partial s} - \frac{\partial H_x}{\partial s} \right),$$

oder, wenn wir das Product $h(c + c_1)$, welches die Stromintensität in ds bedeutet, mit i bezeichnen:

$$\text{Potential} = ids \sum H_x \frac{\partial x}{\partial s},$$

$$\text{Kraftcomp.} = ids \left(\frac{\partial}{\partial x} \sum H_x \frac{\partial x}{\partial s} - \frac{\partial H_x}{\partial s} \right).$$

Wir wollen nun das Potential des geschlossenen Stromes auf das Stromelement ds mit Uds und die x -Komponente der Kraft, welche das Stromelement erleidet, mit Ξds bezeichnen; dann haben wir zur Bestimmung von U , wenn wir noch die Gleichungen (16) berücksichtigen, zu setzen:

$$(32) \quad U = i \sum H_x \frac{\partial x}{\partial s} = ki \int \frac{i'}{r} \sum \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds',$$

und indem wir diese Grösse U als Function von x, y, z , $\frac{\partial x}{\partial s}, \frac{\partial y}{\partial s}, \frac{\partial z}{\partial s}$ betrachten, können wir dem Ausdrucke von Ξ folgende Form geben:

$$(33) \quad \Xi = \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial U}{\partial \frac{\partial x}{\partial s}} \right).$$

Bringt man statt der meinem Grundgesetze entsprechenden Potentialfunction Π die dem Riemann'schen oder Weber'schen Grundgesetze entsprechende Potentialfunction $\Pi_1 = \Pi + G_1$ oder $\Pi_2 = \Pi + G_2$ in Anwendung, so hat man darin nur das Zusatzglied G_1 oder G_2 noch besonders zu berücksichtigen. Dieses ist aber, da es von den Geschwindigkeitscomponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ unabhängig ist, für die beiden in ds strömenden Electricitäten gleich und hebt sich daher nach der Multiplication mit hds und $-hds$ bei der Addition auf. Demnach besteht in Bezug auf das Potential eines geschlossenen Stromes auf ein Stromelement und in Bezug auf die von einem geschlossenen Strome auf ein Stromelement ausgeübte ponderomotorische Kraft zwischen den drei Grundgesetzen kein Unterschied. In allen drei Fällen sind die Gleichungen (32) und (33) gültig.¹⁾

1) Ich will hier gelegentlich bemerken, dass, wenn es sich nur um die ponderomotorische Kraft und nicht zugleich auch um die electromotorische Kraft gehandelt hätte, die Betrachtung hätte vereinfacht werden können. Für die ponderomotorische Kraft erhält man nämlich schon bei einzelnen aufeinander wirkenden Stromelementen Ausdrücke, die nicht die Geschwindigkeiten der positiven und negativen Electricität als besondere zu behandelnde Grössen, sondern nur die Stromintensität im ganzen enthalten. Nach meinem Grundgesetze haben die Ausdrücke für diesen Fall sogar dieselbe Form wie für den Fall, wo der die Kraft ausübende Strom geschlossen ist. Wird das Potential der beiden Stromelemente ds und ds' aufeinander mit $u ds ds'$ und die x -Componente der Kraft, welche ds von ds' erleidet, mit $\xi ds ds'$ bezeichnet, so ist zu setzen:

$$u = k \frac{ii'}{r} \sum \frac{\partial x \partial x'}{\partial s \partial s'}$$

$$\xi = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial u}{\partial \frac{\partial x}{\partial s}} \right).$$

§ 9.

Wir wenden uns nun zur Bestimmung der electro-motorischen Kraft, welche von einem geschlossenen Strome oder Stromsysteme in einem Leiterelemente inducirt wird.

Dazu haben wir nur die in die Richtung des Leiterelementes fallende Componente der Kraft zu bestimmen, welche eine in dem Leiterelemente gedachte Electricitäts-einheit, der wir eine beliebige Strömungsgeschwindigkeit c zuschreiben können, von dem Strome oder Stromsysteme erleidet. Die in die Coordinatenrichtungen fallenden Kraft-componenten sind nach unserer früheren Bezeichnungsweise durch ξ , η und ζ darzustellen, und dem entsprechend wollen wir die in die Richtung des Elementes ds , also in die s -Rich-

Nach dem Riemann'schen Grundgesetze gilt für das Potential derselbe Ausdruck, aber die zur Ableitung der Kraftcomponente anzuwendende Operation ist etwas complicirter, nämlich:

$$\xi_1 = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{\partial u}{\partial x'} \right).$$

Nach dem Weber'schen Grundgesetze endlich gilt für das Potential, welches in diesem Falle mit u_2 ds ds' bezeichnet werden möge, die Gleichung:

$$u_2 = -k \frac{ii'}{r} \frac{\partial r}{\partial s} \frac{\partial r}{\partial s'} = k ii' \left(\frac{1}{r} \sum \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} + \frac{\partial^2 r}{\partial s \partial s'} \right),$$

und zur Ableitung der Kraftcomponente ist dieselbe Operation anzuwenden, wie beim Riemann'schen Grundgesetze, nämlich:

$$\xi_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial s'} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x'} \right).$$

Man kann hiernach die ponderomotorische Kraft aus dem Potential je zweier Stromelemente aufeinander ableiten; dieses Potential ist aber, trotz der theilweise übereinstimmenden Form, wohl zu unterscheiden von der Grösse, welche man erhält, wenn man von dem Neumann'schen Potential zweier geschlossener Ströme aufeinander den zwei einzelnen Stromelementen ds und ds' entsprechenden Theil nimmt. Das Neumann'sche Potential ist nämlich das magnetische Potential, und somit ein Potential von der Green'schen Art, während es sich hier um das electrodynamische Potential handelt, weshalb auch zur Ableitung der Kraftcomponenten eine ganz andere Operation als bei einem Green'schen Potential erforderlich ist.

tung fallende Kraftkomponente mit \mathfrak{S} bezeichnen. Dann haben wir zu setzen:

$$(34) \quad \mathfrak{S} = \mathfrak{X} \frac{\partial x}{\partial s} + \mathfrak{Y} \frac{\partial y}{\partial s} + \mathfrak{Z} \frac{\partial z}{\partial s} = \Sigma \mathfrak{X} \frac{\partial x}{\partial s}.$$

Hierin müssen wir nun für die Grössen $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ ihre aus den drei Grundgesetzen hervorgehenden Werthe einsetzen.

Nach meinem Grundgesetze ist gemäss (13) zu setzen:

$$\mathfrak{X} = \frac{\partial \Pi}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \frac{dx}{dt}} \right),$$

und somit:

$$\mathfrak{S} = \Sigma \frac{\partial \Pi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} - \Sigma \frac{\partial x}{\partial s} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \frac{dx}{dt}} \right).$$

Bringen wir hierin für Π den unter (17) gegebenen Ausdruck, nämlich:

$$\Pi = H_x \frac{dx}{dt} + H_y \frac{dy}{dt} + H_z \frac{dz}{dt}$$

in Anwendung, so haben wir, wenn wir alle Glieder einzeln hinschreiben wollen, zu setzen:

$$\begin{aligned} \Sigma \frac{\partial \Pi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} &= \frac{dx}{dt} \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial H_x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial s} + \frac{\partial H_x}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial s} \right) \\ &\quad + \frac{dy}{dt} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial H_y}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial s} + \frac{\partial H_y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial s} \right) \\ &\quad + \frac{dz}{dt} \left(\frac{\partial H_z}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial H_z}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial s} + \frac{\partial H_z}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial s} \right). \end{aligned}$$

Da nun die Grössen H_x, H_y und H_z nur insofern von s abhängen, als die in ihnen vorkommenden Coordinaten x, y, z der Electricitätseinheit von s abhängig sind, so stellen die drei in Klammern stehenden Summen die Differentialcoefficienten der drei Grössen nach s dar, und man kann daher schreiben:

$$\Sigma \frac{\partial \Pi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} = \frac{dx}{dt} \frac{\partial H_x}{\partial s} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial H_y}{\partial s} + \frac{dz}{dt} \frac{\partial H_z}{\partial s},$$

oder, wenn man jetzt auch an der rechten Seite wieder das Summenzeichen einführt:

$$\Sigma \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} = \Sigma \frac{\partial H_x}{\partial s} \frac{dx}{dt}.$$

Demnach geht die obige Gleichung für \mathfrak{S} über in:

$$(35) \quad \mathfrak{S} = \Sigma \frac{\partial H_x}{\partial s} \frac{dx}{dt} - \Sigma \frac{\partial x}{\partial s} \frac{dH_x}{dt}.$$

Da nun die Electricitätseinheit eine doppelte Bewegung hat, nämlich die Bewegung des Leiterelementes und die mit der Geschwindigkeit c stattfindende Strömungsbewegung im Leiterelemente, so wollen wir, entsprechend der früher von uns angewandten Bezeichnungsweise, setzen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s}$$

$$\frac{dH_x}{dt} = \frac{\partial H_x}{\partial t} + c \frac{\partial H_x}{\partial s},$$

worin die durch $\frac{\partial}{\partial t}$ angedeutete Differentiation sich auf die Veränderungen beziehen soll, die von der Strömungsbewegung der Electricitätseinheit unabhängig sind. Dadurch erhalten wir:

$$\mathfrak{S} = \Sigma \frac{\partial H_x}{\partial s} \left(\frac{\partial x}{\partial t} + c \frac{\partial x}{\partial s} \right) - \Sigma \frac{\partial x}{\partial s} \left(\frac{\partial H_x}{\partial t} + c \frac{\partial H_x}{\partial s} \right).$$

Hierin heben sich die Glieder, welche den Factor c enthalten, gegenseitig auf, und es bleibt:

$$(36) \quad \mathfrak{S} = \Sigma \frac{\partial H_x}{\partial s} \frac{\partial x}{\partial t} - \Sigma \frac{\partial H_x}{\partial t} \frac{\partial x}{\partial s}.$$

Diesem Ausdrucke von \mathfrak{S} können wir noch eine etwas andere Form geben, indem wir die Grösse:

$$\Sigma H_x \frac{\partial^2 x}{\partial t \partial s}$$

zum ersten Gliede positiv und zum zweiten negativ hinzufügen. Dann werden die beiden Glieder Differentialcoëfficienten nach s und t , und es kommt:

$$(37) \quad \mathfrak{S} = \frac{\partial}{\partial s} \Sigma H_x \frac{\partial x}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \Sigma H_x \frac{\partial x}{\partial s}.$$

Setzen wir hierin endlich noch für H_x und die beiden anderen in den Summen enthaltenen Grössen H_y und H_z ihre durch die Gleichungen (16) bestimmten Werthe, so erhalten wir:

$$(38) \quad \mathfrak{S} = k \frac{\partial}{\partial s} \int \frac{i'}{r} \Sigma \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial x'}{\partial s} ds' - k \frac{\partial}{\partial t} \int \frac{i'}{r} \Sigma \frac{\partial x}{\partial s} \frac{\partial x'}{\partial s'} ds'.$$

Dieses ist die bequemste Form des aus meinem Grundgesetze hervorgehenden Ausdrückes von \mathfrak{S} , und das Product $\mathfrak{S} ds$ ist die von einem geschlossenen Strome oder Stromsysteme in einem Leiterelemente ds inducirte electromotorische Kraft.

Um die entsprechenden Ausdrücke für das Riemann'sche und Weber'sche Grundgesetz zu erhalten, braucht man in den die Potentialfunction darstellenden Formeln (28) und (29) nur die Zusatzglieder G_1 und G_2 besonders in Betracht zu ziehen, welche die Geschwindigkeitskomponenten $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ nicht enthalten und daher nur nach x, y, z zu differentiiren sind. Da man nun wieder für G_1 die Gleichung:

$$\frac{\partial G_1}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial G_1}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial s} + \frac{\partial G_1}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial s} = \frac{\partial G_1}{\partial s}$$

und für G_2 die entsprechende Gleichung bilden kann, so erhält man, wenn die electromotorische Kraft nach dem Riemann'schen und Weber'schen Grundgesetze mit $\mathfrak{S}_1 ds$ und $\mathfrak{S}_2 ds$ bezeichnet:

$$(39) \quad \mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S} + \frac{\partial G_1}{\partial s},$$

$$(40) \quad \mathfrak{S}_2 = \mathfrak{S} + \frac{\partial G_2}{\partial s}.$$

Diese Ausdrücke stellen den Unterschied zwischen den aus den drei Grundgesetzen sich ergebenden electromotorischen Kräften sehr übersichtlich dar.

Aus den in den beiden letzten Paragraphen ausgeführten Entwickelungen wird, wie ich glaube, genügend ersichtlich sein, wie sehr die Einführung der electrodynamischen Potentialfunction geschlossener Ströme dazu beiträgt, dem ganzen betreffenden Gebiete der Electrodynamik einen einheitlichen Charakter zu geben, indem die Kenntniss jener einen Grösse genügt, um alles weitere, ohne Anwendung irgend einer Nebenannahme, durch einfache analytische Operationen abzuleiten.

III. Ueber die Reibung in freien Flüssigkeitsoberflächen; von A. Oberbeck.

1. In seinen schönen Untersuchungen über die Flüssigkeiten, welche dem Einfluss der Schwere entzogen sind, erörtert Plateau¹⁾ die Frage, warum sich nur einige wenige Flüssigkeiten zur Herstellung dünner Lamellen eignen, die meisten dagegen zu diesem Zweck gänzlich ungeeignet sind. Nach seiner Ansicht spielen dabei zwei Eigenschaften der Flüssigkeiten eine wesentliche Rolle: ihre Oberflächenspannung und ihre Oberflächenzähigkeit. Die Untersuchung dieser zweiten Eigenschaft ist der Zweck dieser Abhandlung.

Als Zähigkeit einer Flüssigkeit bezeichnet man bekanntlich ihre Abweichung von dem Zustande vollkommener Fluidität, und gibt sich dieselbe durch einen Reibungswiderstand zu erkennen, welchen verschieden schnell sich bewegende, benachbarte Flüssigkeitsteile auf einander ausüben. Aus Versuchen, welche später ausführlicher mitgetheilt werden sollen, folgerte Plateau, dass dieser Reibungswiderstand verschieden gross ist, je nachdem sich die Flüssigkeitsteile im Innern oder in nächster Nähe der freien Oberfläche der Flüssigkeit bewegen, sodass man eine innere Zähigkeit und eine Oberflächenzähigkeit zu unterscheiden hat. Da die hydrodynamischen Differentialgleichungen mit Berücksichtigung der Reibung bis jetzt in bester Uebereinstimmung mit allen bekannten Thatsachen stehen, in denselben aber die Reibung durch eine einzige für jede Flüssigkeit charakteristische Constante — den Reibungscoefficienten — ihren Ausdruck findet, so würde man die von Plateau entdeckte Erscheinung auch in der folgenden Form ausdrücken können:

Der Reibungscoefficient ist zwar im Innern einer Flüssigkeit constant, in sehr kleiner Entfernung von der freien Oberfläche ist derselbe aber eine Function der Entfernung von derselben.

1) Plateau, Mémoires de l'Acad. de Belgique. **37.** p. 1—102. 1868; Pogg. Ann. **141.** p. 44—58. 1870.

Alle über freie Flüssigkeitsoberflächen angestellten Versuche lehren, dass die Flüssigkeitsteile in denselben sich in wesentlich anderen Zuständen befinden, als im Innern. Es wäre daher wohl denkbar, dass auch ihre gegenseitige Reibung eine andere ist. Hat man (Poisson) es doch für nothwendig gehalten, anzunehmen, dass die Dichtigkeit in grosser Nähe der freien Oberfläche sich schnell ändert. Obgleich hierfür bisher weder ein experimenteller Beweis beigebracht worden ist, noch auch in theoretischer Beziehung diese Annahme als eine nothwendige bezeichnet zu werden braucht, so würde doch dieselbe als selbstverständliche Folgerung eine Veränderung des Reibungscoëfficienten in sich schliessen.

Die Reibung zweier verschiedener Flüssigkeiten gegen einander ist wesentlich verschieden von der Reibung im Innern einer Flüssigkeit.¹⁾ Man würde auch hierbei eine ähnliche Anschauung sich bilden können, dass nämlich der Reibungscoëfficient im Innern der ersten Flüssigkeit einen constanten Werth hat, bei grosser Annäherung an die Grenzfläche sich schnell ändert und jenseits derselben wieder denjenigen Werth annimmt, der ihm für die zweite Flüssigkeit zukommt.

Diese Betrachtungen lehren, dass die Oberflächenzähigkeit mit unseren bisherigen Vorstellungen von der Natur der Flüssigkeiten durchaus nicht unvereinbar ist. Ob dieselbe wirklich vorhanden ist, ob es also wirklich gerechtfertigt ist, einen anderen Werth des Reibungscoëfficienten an der Oberfläche als im Innern anzunehmen, darüber kann natürlich nur durch das Experiment entschieden werden.

2. Die Plateau'schen Fundamentalversuche über die Oberflächenzähigkeit bestanden in der Beobachtung der Zeit, welche eine Magnetnadel braucht, um aus einer Ablenkung von 90° in den magnetischen Meridian zurückzufallen. Je nachdem die Magnetnadel in der freien Oberfläche oder im Innern einer Flüssigkeit sich bewegte, waren hierzu verschiedene Zeiten nöthig. War die Zeit im ersten

1) Vgl. O. E. Meyer, Pogg. Ann. 118. p. 68, 411. 1861.

Fall grösser, als im zweiten, so schloss Plateau auf eine grössere, bei entgegengesetztem Verhalten auf eine kleinere Oberflächenzähigkeit. So sind nach Plateau Flüssigkeiten, bei denen die Reibung an der freien Oberfläche grösser ist als im Innern: Wasser, wässerige Salzlösungen, Glycerin, besonders aber Lösungen von Albumin und Saponin in Wasser. Umgekehrt ist bei Alkohol, Terpentinöl, Aether, Schwefelkohlenstoff die innere Zähigkeit grösser, als die äussere. Endlich liess sich aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol eine Flüssigkeit herstellen, bei welcher die beiden beobachteten Zeiten einander gleich sind. Plateau hat noch in etwas anderer Weise versucht, für den Unterschied der Reibung im Innern und an der Oberfläche Zahlenwerthe zu ermitteln. Er beobachtete die Winkel, um welche die in den Meridian zurückfallende Nadel sich über die ursprüngliche Gleichgewichtslage hinaus bewegte. Unter der Annahme, dass der Flüssigkeitswiderstand dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist, lassen sich hieraus Zahlenwerthe für die Zähigkeitsunterschiede in verschiedenen Fällen berechnen. Indess gibt Plateau¹⁾ selbst zu, dass dieselben keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können.

Nach der Veröffentlichung dieser Versuche ist die Oberflächenzähigkeit von Luvini²⁾ und Marangoni³⁾ untersucht worden, und ist letzterer zu dem Resultat gekommen, dass eine Unterscheidung zwischen innerer und Oberflächenzähigkeit nicht gerechtfertigt sei. Vielmehr glaubt derselbe, dass die von Plateau beobachteten Vorgänge, besonders die grössere Verzögerung der Bewegung der Magnetnadel an der Oberfläche einiger Flüssigkeiten theils durch Capillarwirkungen infolge der Gestaltsveränderung der freien Oberfläche, theils durch Verunreinigung derselben durch fremde Substanzen bewirkt worden sind. Insbesondere nimmt er an, dass letztere eine dünne elastische Schicht an der Ober-

1) Plateau, Mém. de l'Acad. de Belg. **37.** p. 76. 1868.

2) Luvini, Phil. Mag. (4) **40.** p. 190—197. 1870.

3) Marangoni, Nuovo Cimento (2) **5—6.** p. 239—273. 1872; (3) **3.** p. 50—68, p. 97—115, p. 192—212. 1879.

fläche bilden und bei Bewegung eines Körpers in der Oberfläche derselben eine Art von elastischer Wirkung entgegensetzen. In seinen Entgegnungen¹⁾ hält Plateau seine ursprüngliche Ansicht aufrecht. Anstatt mich auf eine Kritik der gegenüberstehenden Meinungen einzulassen, schien es mir wichtiger, die fraglichen Erscheinungen von neuem nach einer veränderten Methode zu untersuchen. Diese Methode sollte die folgenden Bedingungen erfüllen:

a) Die Wirkungen der Reibung sollen sich trennen lassen von Capillarwirkungen an der freien Oberfläche oder von einer (nach Marangoni) etwa vorhandenen Oberflächenelasticität.

b) Die Reibungswiderstände sollen durch Zahlenwerthe ausgedrückt werden, welche wirklich als Maass für dieselben anzusehen sind.

c) Diese Zahlenwerthe sollen vergleichbar sein, sowohl bei derselben Flüssigkeit im Innern und an der Oberfläche, als auch bei verschiedenen Flüssigkeiten unter gleichen Umständen.

Dass hierbei nicht die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung der Reibungscoefficienten angewandt werden konnten, ist leicht einzusehen. Bei der Strömung von Flüssigkeiten durch Capillarröhren kommt die freie Oberfläche gar nicht in Betracht. Aber auch die drehende Schwingung einer Scheibe ist keineswegs zur Untersuchung der hier in Frage kommenden Erscheinungen geeignet. Lässt man dieselbe in verschiedenen Entfernung von der freien Oberfläche schwingen, so hat schon O. E. Meyer²⁾ beobachtet, dass die Reibungswiderstände bei Annäherung an dieselbe abnehmen. Dies ist auch nach der von O. E. Meyer³⁾ entwickelten Theorie dieser Schwingungen gar nicht anders zu erwarten. Nach derselben hängt der bei weitem grösste Theil der Wirkung auf die Scheibe von den-

1) Plateau, Bull. de l'Acad. de Belg. (2) 34. p. 401—419; (2) 48. p. 106—128. 1880.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 415. 1861.

3) I. c. p. 62—67.

jenigen Flüssigkeitstheilchen ab, welche sich vertical über oder unter der Scheibe befinden, nicht aber von denjenigen, welche mit ihr in derselben Horizontalebene liegen. Ist die über der Scheibe liegende Flüssigkeitsschicht sehr dünn, so folgt sie den Schwingungen der Scheibe ohne Rücksicht auf den etwaigen Werth des Reibungscoefficienten.

Die Plateau'sche Methode endlich ist wohl geeignet, qualitativ die fragliche Erscheinung nachzuweisen; sie gestattet aber nicht zu entscheiden, ob die grössere Zeit, welche der Magnet an der Oberfläche zur Rückkehr in seine Gleichgewichtslage braucht, von einer vergrösserten Reibung oder von anderen entgegenwirkenden Kräften herrührt.

3. Ich habe daher nach einer längeren Reihe von Versuchen die folgende Methode benutzt, welche im ganzen den oben gestellten Anforderungen genügt. An zwei feinen, gut ausgeglühten Platindrähten hängt bifilar ein Messingkreuz, welches einen kleinen Spiegel trägt zur Beobachtung der Schwingungen mit Scala und Fernrohr. Die beiden horizontalen Arme desselben sind mit Schraubengewinden versehen, auf welchen geeignete Gewichte verschoben werden können, sodass die Schwingungsdauer beliebig verändert werden kann.

An dem nach unten gehenden Theil können geeignete Körper befestigt werden, welche dazu bestimmt sind, innerhalb der Flüssigkeit Schwingungen auszuführen (vgl. Taf. V Fig. 5). Ich habe dazu hauptsächlich schmale und dünne Platten oder Cylinder von Messing benutzt. Der ganze Apparat hängt an einem geeigneten Gestell und konnte mit Hülfe einer Mikrometerschraube beliebig gehoben und gesenkt werden, ohne dabei um die Verticalaxe gedreht zu werden. An der Schraube konnte man noch eine Hebung von 0,01 mm ablesen. Endlich war an dem Apparate eine kleine Magnettadel befestigt, mit deren Hülfe man die beschriebene Vorrichtung ohne Erschütterung in drehende Schwingungen versetzen konnte. Man kann dann die Schwingungsdauer und die Abnahme der Schwingungen in bekannter Weise mit grosser Genauigkeit bestimmen. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass die Platte

sich zunächst ganz in der Flüssigkeit befand, und ihr oberer Rand eine bestimmte Entfernung von der freien Oberfläche hatte; ferner wurde dieselbe so weit gehoben, dass ihr oberer Rand in der freien Oberfläche lag oder dieselbe um eine bestimmte Strecke überragte.

In beiden Fällen setzt die Flüssigkeit der Platte einen gewissen Widerstand entgegen, der eine Abnahme der Amplituden bewirkt. Ist die Reibung der Flüssigkeitsteile in der freien Oberfläche grösser als im Innern, so wird auch dieser Widerstand grösser sein. Um denselben aber in der günstigsten Form zu beobachten, musste dem zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Gefäss eine möglichst geeignete Form gegeben werden. Dasselbe war rechteckig und hatte eine Länge von 150 mm und eine Breite von 30 mm. Die langen Seitenwände bestanden aus Glasplatten. Außerdem war noch die Vorrichtung getroffen, dass zwei andere Glasplatten, den ersten parallel, in das Gefäss eingesetzt werden konnten, sodass sich Beobachtungen bei verschiedenen Abständen der Seitenplatten anstellen liessen. Diese Anordnung stellte sich aus folgenden Gründen als nothwendig heraus. Dreht sich der Messingstreifen um eine verticale Axe im Innern einer seitlich unbegrenzten Flüssigkeit, so setzt derselbe zunächst und unmittelbar diejenige Flüssigkeitsmenge in schwingende Bewegung, welche einen Cylinder füllt, dessen Durchmesser und Höhe durch Länge und Höhe des Streifens bestimmt sind. Es versteht sich von selbst, dass infolge der Reibung auch noch die angrenzende Flüssigkeit an der Bewegung Theil nimmt, indess jedenfalls mit schnell abnehmender Stärke. Liegt der obere Rand des Streifens in der freien Oberfläche, so würde gewissermassen eine bewegte Scheibe von der bezeichneten Grösse herausgenommen, welche hauptsächlich, wenn auch nicht ausschliesslich, in Bewegung gesetzt wird. Reibung in der Oberfläche würde hauptsächlich in den Rändern dieser Scheibe vorkommen, wo bewegte und nahezu ruhende Schichten aneinander grenzen. Es wäre daher zu befürchten, dass hierbei die etwa vorhandene Oberflächenzähigkeit nur einen geringen Einfluss ausübt. Anders verhält es sich,

wenn die Flüssigkeit durch zwei enge Platten eingeschlossen ist, an welchen dieselbe haftet. Es muss dabei die Wirkung der Reibung, besonders aber diejenige einer erhöhten Reibung an der Oberfläche hervortreten. Schon Plateau hat bei seinen oben angeführten Versuchen in ähnlicher Weise die Wirkung der Reibung verstärkt. Für die Richtigkeit der ganzen Betrachtungsweise werde ich später eine Reihe von Versuchen mittheilen.

4. Die Bewegung der Flüssigkeit unter dem Einfluss der schwingenden Platte ist jedenfalls eine ziemlich complicirte, und scheint es mir für den Augenblick unmöglich, dieselbe aus den allgemeinen hydrodynamischen Gleichungen zu berechnen. Auch ihre Rückwirkung auf das schwingende System geschieht wohl nicht nach einem Gesetze, welches sich in einfacher Weise durch einen mathematischen Ausdruck wiedergeben liesse. Ich bin daher auch weit davon entfernt, die Abnahme der Schwingungen ohne weiteres als Maass des Reibungscoefficienten anzusehen. Werden aber zwei Versuche angestellt, welche sich nur dadurch unterscheiden, dass bei dem einen die eintauchenden Platten mit ihren oberen Rändern die freie Oberfläche schneiden, bei dem anderen um einen Bruchtheil eines Millimeters tiefer liegen, so können die Bewegungswiderstände nur dann verschieden sein, wenn die Oberflächenschichten einen besonderen Einfluss ausüben.

Da ich mich bei allen Versuchen auf Schwingungen von kleiner Amplitude beschränkte, so lag die Vermuthung nahe, dass die Flüssigkeit hauptsächlich einen der Winkelgeschwindigkeit des Apparats proportionalen Widerstand bewirken würde, sodass für die Schwingung des Systems auch beim Eintauchen der Platte die einfache Gleichung gelten könnte:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2a \frac{d\varphi}{dt} + b \cdot \varphi = 0.$$

Diese Annahme ist leicht zu prüfen. Es folgt aus derselben, dass Schwingungsdauer und Decrement von der Grösse der Amplitude unabhängig sind. Dies ist nicht genau richtig; nur die Schwingungsdauer ist constant; dagegen nehmen die

Decrementa langsam mit der Grösse der Amplituden ab. Ich habe das genauere Gesetz dieser Abnahme nicht weiter verfolgt; zur Entscheidung der gestellten Fragen genügt die Kenntniss des Mittelwerthes der Decrementa vollständig, und habe ich mich bemüht, die Versuche so einzurichten, dass die Decrementa gleichen mittleren Amplituden entsprechen.

Ueberragt der Rand der Platte die freie Oberfläche, so tritt noch ein störender Umstand ein. Die Oberfläche zwischen Platte und Glaswand ist merklich gekrümmt und im allgemeinen etwas über das Niveau gehoben. Während der Schwingungen ist diese Erhebung nicht mehr auf beiden Seiten dieselbe. Infolge dessen treten anziehende, bisweilen auch abstossende Kräfte auf, welche die Schwingungsdauer vergrössern, resp. verkleinern. Aber auch hier ist bei kleinen Amplituden die Schwingungsdauer von der Grösse derselben unabhängig, sodass man die hinzutretenden Kräfte als proportional dem Winkel φ anzusehen hat. Die Veränderung der Schwingungsdauer ist ein vorzügliches Mittel, die erwähnten Kräfte genau zu messen. Ich habe nach dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ich in einer besonderen Abhandlung mitzutheilen gedenke. Wäre endlich in der Oberfläche eine dünne Schicht vorhanden, welche — nach Marangoni's Annahme — elastisch ist, so müsste eine Verschiebung oder Biegung derselben jedenfalls auch eine Widerstandskraft hervorbringen, welche in erster Annäherung dem Ablenkungswinkel proportional ist.

Es geht aus diesen Betrachtungen hervor, dass bei der Verschiebung der Platte aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche in der Gleichung (I) sowohl a als auch b sich verändern. Da aber stets Schwingungsdauer und Decrement beobachtet wurden, so kann man beide Veränderungen gesondert finden. Setzt man in:

$$(I) \quad \varphi = \varphi_0 \cdot e^{-\frac{kt}{T}} \cos \left(2\pi \frac{t}{T} \right), \quad \text{so ist:}$$

$$(II) \quad a = \frac{\lambda}{T}, \quad b = \frac{4\pi^2 + \lambda^2}{T^2}.$$

Insbesondere ist also das angenäherte Maass der Reibung die Grösse a oder das Verhältniss des Decrementa zur Schwingungsdauer.

Der Apparat erleidet natürlich auch durch die Luft einen Widerstand; derselbe ist mehrfach besonders beobachtet worden, fand sich aber stets sehr klein gegen den Bewegungswiderstand der Flüssigkeit. Da es sich hier nicht um absolute, sondern nur um relative Messungen handelt, so habe ich es nicht für nöthig gehalten, denselben besonders zu berücksichtigen.

5. Ich theile zunächst diejenigen Versuche mit, welche die Prüfung der angewandten Methode betreffen. Es kam, wie oben bemerkt, darauf an, festzustellen, in wie weit die Schwingungsdauer und das logarithmische Decrement von der Grösse der Amplitude abhängig sind. Die folgende Tabelle I enthält die Resultate dreier Versuchsreihen. Nachdem der beschriebene Apparat in Schwingungen versetzt war und bereits eine Reihe von Schwingungen ausgeführt hatte, wurden die Ausschläge nach beiden Seiten notirt und daraus die Anfangsamplitude festgestellt. Nach Verlauf von 4 Schwingungen ergab sich in derselben Weise die Endamplitude. Beide Zahlen sind in der ersten Verticalreihe angegeben. Aus denselben wurde das Decrement λ berechnet. Gleichzeitig war die Dauer der 4 Schwingungen festgestellt und das Mittel genommen, welches unter T wiedergegeben ist. Benutzt wurde hierbei das oben beschriebene rechteckige Gefäss, in welchem die beweglichen Glasplatten in einer Entfernung von 15 mm einander gegenüberstanden. Dasselbe war mit destillirtem Wasser gefüllt, in welches eine rechteckige Messingplatte von 100 mm Länge, 5 mm Höhe und 0,5 mm Dicke eintauchte. Bei der Reihe A befand sich dieselbe ganz im Innern der Flüssigkeit; bei B durchschnitt der obere Rand gerade die freie Oberfläche, während er bei C dieselbe um 0,5 mm überragte. Die Schwingungsdauer T ist in Secunden gegeben. Die Grösse λ ist die Differenz der gewöhnlichen Logarithmen.

Wie man sieht, ist die Schwingungsdauer, deren Bestimmung als Mittel aus nur 4 Schwingungen nicht sehr

Tabelle I.

Amplit.	<i>T</i>	λ	Amplit.	<i>T</i>	λ	Amplit.	<i>T</i>	λ
	A.			B.			C.	
424—378	11,50	0,01247	420—321	11,85	0,02919	502—390	12,50	0,02741
337—303	11,65	0,01155	353—271	11,50	0,02870	324—256	12,30	0,02558
280—252	11,45	0,01144	244—190	11,80	0,02716	216—172	12,70	0,02475
227—205	11,50	0,01132	Mittel:	11,72		146—117	12,30	0,02379
185—167	11,50	0,01086				Mittel:	12,45	
Mittel: 11,52								

genau war, in jeder einzelnen Reihe constant, d. h. von der Grösse der Amplitude unabhängig. Sie wächst, wenn man die Reihen *A*, *B*, *C* vergleicht, mit dem Hervortreten des oberen Randes aus der freien Oberfläche. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass dies der Wirkung von Anziehungskräften infolge der Krümmung der Oberfläche zuzuschreiben ist. Die Decrementa nehmen langsam ab, wenn die Amplituden kleiner werden. Diese Abnahme ist bei allen Reihen eine ziemlich gleichmässige. Ich habe deshalb darauf verzichtet, das genauere Gesetz derselben zu erforschen und mich damit begnügt, bei allen weiter mitzutheilenden Versuchen einen Mittelwerth des logarithmischen Decrementa aus je 10 Schwingungen zu nehmen, bei welchen Anfangs- und Endamplitude in dem Intervall von 400 bis 100 Scalenteilen lagen. Die grosse Verschiedenheit der absoluten Werthe des Decrementa zwischen Reihe *A* einerseits, Reihe *B* und *C* andererseits, ist dem Einflusse der freien Oberfläche zuzuschreiben.

Es ist oben auf die Nothwendigkeit hingewiesen worden, die zu untersuchende Flüssigkeit in ein Gefäss mit engen, parallelen Wänden einzuschliessen. Den Beweis hierfür geben die in der Tabelle II mitzutheilenden Versuche. Auch hierbei wurde mit destillirtem Wasser experimentirt und dieselbe Messingplatte verwandt wie zuvor. Unter *h* ist hier, wie bei allen folgenden Tabellen die Entfernung des oberen Plattenrandes von der freien Flüssigkeitsoberfläche zu verstehen. Liegt der Rand unter derselben, also im Innern der Flüssigkeit, so ist das positive Zeichen angewandt, ragt er über dieselbe hinaus, das negative.

Die Entfernung der verstellbaren Glasplatten ist durch die Grösse e angezeigt; $e = \infty$, bedeutet ein Gefäss von solchen Dimensionen, dass ein Einfluss der Seitenwände nicht denkbar war. Die Schwingungsdauer T ist auch hier angegeben, um den Einfluss der anziehenden Kräfte zu zeigen. Als Maass der Reibungswiderstände dient endlich die Grösse $\frac{\lambda}{T}$, welche stets mit 1 000 000 multiplicirt wurde, um die Decimalstellen zu vermeiden.

Tabelle II.

h	$e = \infty$		$e = 30 \text{ mm}$		$e = 20 \text{ mm}$		$e = 15 \text{ mm}$	
	T	$\frac{\lambda}{T}$	T	$\frac{\lambda}{T}$	T	$\frac{\lambda}{T}$	T	$\frac{\lambda}{T}$
mm								
+ 5	11,28	1172	11,22	1085	11,00	1143	11,42	1188
+ 0,5	11,28	1245	11,58	1119	11,00	1277	11,44	1567
0	11,31	1248	11,56	1632	11,24	2355	11,82	2649
- 0,5	11,22	1222	11,36	1754	11,84	2451	12,68	2784

Die Werthe der Schwingungsdauer sind bei den beiden ersten Reihen nahezu constant; bei der dritten Reihe macht sich die Anziehung der Seitenwände bemerkbar, und tritt dieser Einfluss bei der letzten Reihe noch stärker hervor.

Die einzelnen Versuchsreihen wurden zu verschiedenen Zeiten angestellt, und sind daher zunächst nur die Zahlenwerthe jeder Reihe unter sich vergleichbar. Trotzdem zeigen die Reibungswiderstände für die Bewegung in grösserer Tiefe ($h = 5 \text{ mm}$) eine ziemlich gute Uebereinstimmung, sie werden jedenfalls nicht erheblich durch die Gestalt des Gefässes beeinflusst. Dieser Einfluss tritt aber schon dann hervor, wenn die Platte nahe an die freie Oberfläche heranrückt ($h = 0,5 \text{ mm}$) und wird sehr bedeutend, wenn der obere Rand die freie Oberfläche schneidet. Während in der ersten Reihe die Widerstände dieselben bleiben, findet bei den übrigen eine plötzliche Vermehrung statt, wenn die Platte um die kleine Strecke von 0,5 mm gehoben wird, und ist dieselbe um so grösser, je näher die Grenzplatten sind. Von diesem grossen Einfluss der Gefässbegrenzung auf den Widerstand, dessen Ursachen ich schon früher auseinandergesetzt habe, suchte ich mich noch in anderer Weise zu überzeugen.

Nachdem in dem Gefäss, bei welchem ein Einfluss der Wände nicht bemerkbar ist, nochmals der Bewegungswiderstand einer reinen Wasseroberfläche bestimmt worden war ($h = 0$), wurde dieselbe mit einer dünnen, durch Umrühren möglichst gleichmässig verbreiteten Oelschicht bedeckt und abermals der Widerstand untersucht. Schliesslich wurde daselbe Experiment wiederholt; auf die reine Wasseroberfläche aber in ähnlicher Weise eine dünne Terpentinölschicht gebracht. Es ergaben sich die wenig voneinander abweichen den Werthe:

Reine Wasseroberfläche	1248
dieselbe mit Oel	1301
dieselbe mit Terpentinöl	1119.

Bei Benutzung der engen Platten ($e = 15$) genügte dagegen schon eine kaum sichtbare Oelschicht, um den Bewegungswiderstand so gross zu machen, dass das bewegliche System ohne Schwingungen in seine Gleichgewichtslage zurückging. Es stellt sich demnach die Benutzung eines seitlich eng begrenzten Gefässes bei der angewandten Schwingungsmethode als durchaus nothwendig heraus.

6. Nach Erledigung dieser Vorfragen gehe ich zur Vergleichung des inneren und Oberflächenwiderstandes bei verschiedenen Flüssigkeiten über. Die meisten Versuche wurden bei der günstigsten Plattenentfernung von 15 mm mit der mehrfach erwähnten Messingplatte von 100 mm Länge ausgeführt. Doch habe ich nicht unterlassen, einige Versuche auch bei der grössern Entfernung von 20 mm anzustellen; sowie auch statt der Platte einen dünnen Messingcylinder von derselben Länge und etwa 5 mm Durchmesser zu benutzen.

Die folgenden Tabellen III, IV, V, welche nach den früheren Erklärungen wohl verständlich sind, geben nur die Werthe von $\frac{\lambda}{T}$, als Maass des Widerstandes. Für die letzte Tabelle mag noch bemerkt werden, dass die Bezeichnung f eine vorangegangene Filtration bedeutet, sowie die bei den Flüssigkeiten stehenden Zahlen die specifischen Gewichte repräsentiren.

Tabelle III. Rechteckige Messingplatte.
Entfernung der Glaswände 20 mm.

Flüssigkeit	$h = 10 \text{ mm}$	$h = 5 \text{ mm}$	$h = 0,5 \text{ mm}$	$h = 0 \text{ mm}$	$h = -0,5 \text{ mm}$
Destillirtes Wasser . . .	—	1106	1310	2045	2026
Dest. Wasser, filtrirt . .	1081	1143	1277	2355	2451
Alkohol	1021	—	1155	1024	1016

Tabelle IV. Messingcylinder.
Entfernung der Seitenplatten 15 mm.

Flüssigkeit	$h = 5 \text{ mm}$	$h = 0,5 \text{ mm}$	$h = 0 \text{ mm}$	$h = -0,5 \text{ mm}$
Destillirtes Wasser 1	1131	1614	3388	4074
Destillirtes Wasser 2	—	1574	3301	3613
Alkohol	1331	1512	1396	1293
Terpentinöl	1875	2327	2107	1899

Tabelle V. Rechteckige Messingplatte.
Entfernung der Glaswände 15 mm.

Flüssigkeit	$h = 10 \text{ mm}$	$h = 5 \text{ mm}$	$h = 0,5 \text{ mm}$	$h = 0 \text{ mm}$	$h = -0,5 \text{ mm}$
Destillirtes Wasser	—	1188	1567	2649	2784
Destillirtes Wasser <i>f</i> . . .	1115	1145	1483	2545	2637
KaNO ₃ in Wasser <i>f</i> 1,1223	1091	1103	1444	2529	2428
Na ₂ SO ₄ in Wasser <i>f</i> 1,169	1499	—	2310	4013	4088
K ₂ CO ₃ in Wasser <i>f</i> 1,367	2175	—	3692	5947	—
CaCl ₂ in Wasser <i>f</i> 1,348	3171	—	5292	8155	—
Alkohol 1	1185	—	1463	1312	—
Alkohol 2	—	1225	1453	1256	1145
CuCl ₂ in Alkohol <i>f</i> 0,878	1566	—	2120	1938	—
CaCl ₂ in Alkohol <i>f</i> 0,995	6028	—	7338	6942	6373
Schwefelkohlenstoff . . .	870	1144	2001	1476	1362
Terpentinöl	2073	2276	2711	2368	2229
Wasser, Alkoholf <i>f</i> 0,9708	1346	—	1943	2133	—
Wasser, Alkoholf <i>f</i> 0,9274	1736	—	2216	1988	1848

Aus dem Vergleich der drei letzten Tabellen ist ersichtlich, dass die Bewegungswiderstände trotz der etwas abweichenden Versuchsbedingungen im ganzen denselben Verlauf zeigen. Ich will mich deshalb damit begnügen, alle weiteren Folgerungen an die Zahlenwerthe der letzten Tabelle anzuknüpfen. Zur schnellern Uebersicht der Reibungswiderstände habe ich dieselben durch Zeichnungen in Taf. V Fig. 6 und 7 dargestellt. Für Wasser und Alkohol

sind dabei die Mittel aus den wenig voneinander abweichen-
den Versuchsreihen benutzt worden.

Aus den Zahlenwerthen der letzten Tabellen, sowie aus
diesen Zeichnungen ergeben sich die folgenden Resultate.

a. Bei allen untersuchten Flüssigkeiten steigt der Be-
wegungswiderstand nicht unerheblich, wenn die Platte der
freien Oberfläche sich nähert.

b. Bei einer weitern Hebung, welche zu einem Eintritt
des oberen Plattenrandes in die freie Oberfläche führt, tritt
ein charakteristischer Unterschied zwischen den verschiedenen
Flüssigkeiten hervor, und zwar finden sich, ganz wie Plateau
angibt,

I. Flüssigkeiten, welche eine bedeutende Steigerung des
Widerstandes zeigen: Wasser und wässrige Salzlösungen.

II. Flüssigkeiten, bei welchen eine Abnahme des Wider-
standes vorkommt: Alkohol, alkoholische Lösungen, Schwefel-
kohlenstoff, Terpentinöl.

III. Mischungen von Wasser und Alkohol, welche sich
je nach dem Verhältniss der Bestandtheile der einen oder
anderen Gruppe anschliessen.

c. Vergleicht man die Widerstände der Flüssigkeiten
in grösseren Tiefen, so hat Schwefelkohlenstoff den kleinsten
Widerstand. Es folgen Wasser und Alkohol mit nahe glei-
chen Widerständen, endlich Terpentinöl mit erheblich grösserem.
Der Zusatz von Salzen bewirkt in den meisten Fällen
eine bedeutende Vergrösserung des Widerstandes. Ebenso
ist als bemerkenswerth hervorzuheben, dass Gemische von
Wasser — Alkohol einen grössern Widerstand zeigen, als
die einzelnen Bestandtheile für sich.

Ein Theil dieser Resultate lässt sich einfach erklären.
Dass zunächst die Widerstände bei allen Flüssigkeiten mit
Annäherung an die Oberfläche wachsen, kann nicht über-
raschen. Denn die von der Platte in Bewegung gesetzten
Flüssigkeitstheilchen weichen nicht allein in horizontaler
Richtung, sondern auch nach unten und oben aus. Bei
grosser Nähe der freien Oberfläche ist ein Ausweichen in
der letzten Richtung unmöglich oder wenigstens erschwert,
denn die Flüssigkeitstheile müssten in diesem Falle die

obere, horizontale Grenzebene überschreiten, und es würden dabei sowohl die Schwere als auch die Capillarkräfte ihrer Bewegung entgegenwirken. Ausserdem ist es möglich, dass, infolge der an der freien Oberfläche stattfindenden Verdunstung die Temperatur derselben etwas unter der mittlern Temperatur der Flüssigkeit liegt, sodass bei der schnellen Veränderung der Reibung mit der Temperatur dieselbe dort etwas grösser ist als in tieferen Schichten. Besonders ist hierdurch wohl das auffallende Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu erklären, dessen Widerstand in grösserer Tiefe viel kleiner ist, als bei Alkohol und Wasser, während er diese in grosser Nähe der Oberfläche ($h = +0,5$) erheblich übertrifft. Trotz getroffener Vorsichtsmaassregeln war die Verdunstung bei dem Schwefelkohlenstoff so bedeutend, dass die Temperatur desselben um einige Grad unter diejenige der Umgebung während der Versuche gesunken war. Jedenfalls ist bei diesen und ähnlichen Versuchen das Verhalten der freien Oberfläche stets zu berücksichtigen, also zu beachten, dass dieselbe einer dicht unter ihr stattfindenden Bewegung unter Umständen einen gesteigerten Widerstand entgegensezt.

7. Um nun auf den Hauptzweck der Untersuchung, das Verhalten der freien Oberflächen zu kommen, so geht aus den mitgetheilten Versuchen unzweideutig hervor, dass beim Wasser der Widerstand sich plötzlich ganz erheblich steigert, sobald der obere Plattenrand in die freie Oberfläche tritt. Infolge der ganzen Versuchsanordnung scheint es mir nicht zweifelhaft, dass dies durch eine gesteigerte Reibung in der Oberflächenschicht bewirkt wird. Dem destillirten Wasser sehr ähnlich verhalten sich die untersuchten wässrigen Salzlösungen. Die Zunahme des Widerstandes beim Uebergang aus der letzten Lage der Platte in der Flüssigkeit bis zum Eintritt in die Oberfläche beträgt:

bei destillirtem Wasser	60,9 Proc.
bei der Lösung von KNO_3	75,1 "
" " " " Na_2SO_4	73,7 "
" " " " K_2CO_3	61,0 "
" " " " CaCl_2	54,1 "

Diese Zahlen sind im ganzen von derselben Grössenordnung. Man könnte natürlich auch den Widerstand in der freien Oberfläche mit demjenigen in grösserer Tiefe vergleichen. Die Unterschiede sind dann noch erheblich grösser. An der Richtigkeit der Thatsache unter den Versuchsbedingungen ist hiernach wohl nicht zu zweifeln. Freilich ist damit die Frage noch nicht entschieden, ob es sich hierbei um eine Eigenthümlichkeit der homogenen, von jeder fremden Beimengung freien Flüssigkeiten handelt, oder ob Substanzen mitwirken, welche aus der Atmosphäre oder von den Seitenwänden her in die freie Oberfläche gelangt sind. Da Wasser und Salzlösungen im ganzen wenig verschiedene und verhältnissmässig grosse Capillarconstanten besitzen¹⁾, so ist die Möglichkeit einer Ausbreitung von Substanzen mit geringerer Spannung gegeben.

Die Untersuchung freier Wasseroberflächen, welche nicht allein während der Versuche, sondern auch vorher vor jeder Berührung mit Luft bewahrt worden sind, dürfte ausserordentlich schwierig sein; jedenfalls fehlten mir die dazu nöthigen Einrichtungen.

Die von mir gebrauchten Vorsichtsmaassregeln: Filtriren des zum Kochen erhitzten Wassers in eine Flasche mit engem Hals, Bedeckung des Glasgefäßes während des Experimentes mit angefeuchtetem Filtrirpapier, hatten fast gar keinen Einfluss auf die erhaltenen Zahlenwerthe. Auch Wasserleitungswasser unterschied sich nicht wesentlich von destillirtem Wasser. Ich versuchte noch ein anderes Mittel, um die Einwirkung der Berührung der Luft, resp. der in derselben suspendirten Theilchen festzustellen. Ist dieselbe der Hauptgrund für das eigenthümliche Verhalten des Wassers, so muss sich die Einwirkung mit der Zeit, welche seit der Bildung der freien Oberfläche vergangen ist, steigern. Ich habe darüber die folgenden Versuche angestellt. Nach Einfüllung der Flüssigkeit in das Gefäß wurde möglichst schnell der Zustand der freien Oberfläche untersucht. Nach Verlauf einer längern Zeit wurde die Untersuchung wieder-

1) Quineke, Pogg. Ann. **160**. p. 337—375, 560—588. 1877.

holt. Endlich wurde versucht, durch mechanische Mittel: Umrühren mit einem reinen, kurz zuvor stark ausgeglühten Platinblech fremde Körper von der Oberfläche zu entfernen. Einige dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle VI zusammengestellt. Die angegebenen Zahlen sind wie früher die Quotienten $\frac{\lambda}{T}$. Die Messingplatte, sowie der Messingcylinder waren so eingestellt, dass sie mit ihrem oben Rande gerade die freie Oberfläche berührten.

Tabelle VI.

Rechteckige Platte: Entfernung der Seiten- wände 20 mm		Rechteckige Platte; Entfernung der Seiten- wände 15 mm		Cylinder; Entfernung der Seitenwände 15 mm	
1 ^h 20'	2045	11 ^h 7'	2649	9 ^h 30'	3388
2 ^h 45'	2132	2 ^h 5'	2744	10 ^h 45'	3360
N. Umrühren	1909	Nach 24 St.	∞	Umgerührt	3374
		Umgerührt	2539		

Die beiden ersten Reihen zeigen in dem Intervall einer Stunde eine kleine Zunahme des Widerstandes; bei der letzten Reihe bleibt derselbe constant. Nach Zeit von 24 Stunden ist der Widerstand so gross geworden, dass er nach der benutzten Methode nicht mehr bestimmt werden konnte. Nach dem Umrühren sinkt derselbe indess auch in diesem Fall auf einen Werth zurück, welcher nur wenig kleiner ist, als der anfängliche. Wenn also auch nicht bestritten werden kann, dass eine länger andauernde Berührung mit Luft den Widerstand steigert, so kann doch ebenso wenig bezweifelt werden, dass ein besonderer Oberflächenwiderstand schon unmittelbar nach Bildung der freien Oberfläche vorhanden ist. Wir müssen daher schliessen, entweder, dass der freien Wasseroberfläche ein recht bedeutender Oberflächenwiderstand zukommt, oder dass eine reine Wasseroberfläche in Berührung mit Luft überhaupt nicht existirt. Dann hätte man in der benutzten Beobachtungsmethode wenigstens ein sehr feines Mittel, um den Oberflächenzustand des Wassers zu beurtheilen.

Während bei dem Wasser und den wässerigen Salzlösungen die Zunahme des Widerstandes an der Oberfläche

eine recht beträchtliche ist, ist die Abnahme desselben bei den übrigen Flüssigkeiten verhältnissmässig klein. Dieselbe beträgt bei:

Alkohol	11,9 Proc.
Alkohol. Lösung von CuCl_2 .	8,6 "
" " CaCl_2 .	5,4 "
Terpentinöl	12,6 "
Schwefelkohlenstoff	26,3 "

Für die letzte Flüssigkeit findet, wie schon früher ausgeführt, infolge der starken Verdunstung ein abnormes Verhalten statt, sodass eine verhältnissmässig grosse Abnahme nicht auffallen kann. Bei den übrigen Flüssigkeiten ist übrigens der Widerstand an der Oberfläche (Berührung derselben durch den obern Plattenrand) immer noch grösser, als bei der Bewegung der Platte in grösserer Entfernung von der freien Oberfläche. Ich glaube daher nicht, dass man aus diesen Versuchen berechtigt ist, auf eine Abnahme des Reibungscoefficienten an der Oberfläche zu schliessen.

Bei den Lösungen von Wasser in Alkohol ergibt sich:

bei dem spec. Gewicht: von 0,9708, Zunahme 9,8 Proc.

" " " " 0,9274, Abnahme 10,3 "

Es geht daraus hervor, dass schon ein geringer Zusatz von Alkohol zum Wasser die Eigenthümlichkeit desselben erheblich vermindert, während bei einem weitern Zusatz das Gemisch sich nahezu verhält wie reiner Alkohol. Es scheint mir dies im nächsten Zusammenhang zu stehen mit der schnellen Verkleinerung, welche die Cohäsion des Wassers durch Zusatz von Alkohol erfährt. Für dieselbe gibt Quincke¹⁾ die folgenden Werthe:

$$\begin{array}{llll} \sigma & 0,9978 & 0,9852 & 0,9110 \\ \alpha & 8,000 & 5,657 & 2,947 \end{array} \quad \begin{array}{l} 0,7904 \\ 2,854; \end{array}$$

wo σ die specifischen Gewichte, α die Cohäsionsconstanten bedeuten.

Um eine Uebersicht zu gewinnen, wovon hauptsächlich die Widerstände gegen die Plattenbewegung im Innern der

1) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 368. 1877.

Flüssigkeit abhängen, habe ich die Reibungscoefficienten einiger der benutzten Flüssigkeiten mit Hülfe einer schwingenden Messingscheibe nach den von O. E. Meyer¹⁾ gegebenen Formeln und Regeln bestimmt. Dieselben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei ich mich darauf beschränkt habe, ihre relativen Werthe zu Wasser zu geben. Die Temperatur betrug 21° C.; nur bei dem Schwefelkohlenstoff war dieselbe infolge der schwer zu vermeidenden Verdunstung niedriger. Da die absoluten Werthe von η für destillirtes Wasser bekannt sind:

nach O. E. Meyer²⁾ 21,6° : 0,01190

nach Grotian³⁾ 21,50° : 0,01250 21,58° : 0,01236,
so kann man aus der folgenden Tabelle die Reibungscoefficienten der übrigen Flüssigkeiten leicht berechnen.

Tabelle VII.

	ϱ	$\eta \cdot \varrho$	η	$\frac{\lambda}{T}$
Schwefelkohlenstoff .	1,293	0,4262	0,3297	0,782
Terpentinöl	0,870	2,030	2,333	1,859
Alkohol	0,7937	1,055	1,329	1,063
"	0,8720	2,282	2,617	—
"	0,9023	2,720	3,014	—
"	0,9737	1,721	1,767	—
Wasser	1	1	1	1

Ein Vergleich der Werthe $\eta \cdot \varrho$ mit den Verhältnissen der Widerstände ($\frac{\lambda}{T}$) zeigt, wie zu erwarten war, keine vollständige Uebereinstimmung. Vielmehr ist bei den Widerständen noch das specifische Gewicht der Flüssigkeit von Einfluss. Das eigenthümliche Verhalten der Mischungen Alkohol — Wasser, welche ein Maximum von η besitzen, ist übrigens schon von Poiseuille⁴⁾ beobachtet worden.

Halle a. d. S., d. 1. August 1880.

1) Meyer, Pogg. Ann. 113. 1861.

2) Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 399. 1861.

3) Grotian, Pogg. Ann. 160. p. 242. 1877.

4) Poiseuille, Pogg. Ann. 58. p. 437. 1843.

IV. *Einfache Methoden und Instrumente zur Widerstandsmessung insbesondere in Electrolyten; von F. Kohlrausch.*

(Aus den Verh. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg, N. F. 15., vom 21. Febr. 1880 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die Aufgabe, electrische Widerstände in Flüssigkeiten zu bestimmen, trifft nicht allein den Physiker. Das electrische Leitungsvermögen einer Substanz gehört zu deren fundamentalen Eigenschaften, und es ist offenbar wünschenswerth, dass ähnlich, wie etwa die Dichtigkeit, das Lichtbrechungsvermögen, die specifische Wärme, so auch die electrische Leitungsfähigkeit eines Körpers eine leicht messbare Grösse werde.

Nachdem die frühere Umständlichkeit und grössttentheils Ungenauigkeit solcher Messungen durch die Anwendung von Wechselströmen beseitigt worden war, wünschte ich auch die instrumentellen Ansprüche, welche das neue Verfahren mit sich brachte, zu vereinfachen. Denn wenn auch die erste von Nippoldt und mir beschriebene Beobachtungsweise später in den Hülfsmitteln und in der Ausführung wesentlich vereinfacht wurde dadurch, dass an die Stelle der treibenden Sirene ein Uhrwerk trat und dadurch, dass man die Strommessung auf eine Nullmethode zurückführte, so blieben der kostspielige rotirende Magnetinductor und das allerdings genaue aber grosse Vorsicht erheischende und nicht einfach aufzustellende Electrodynamometer doch Bestandtheile unseres Verfahrens, welche dessen weiterer Verbreitung im Wege standen.

Es soll hier gezeigt werden, wie man diese beiden Theile durch andere Hülfsmittel ersetzen kann, die weder in der Herstellung noch in der Anwendung an Einfachheit etwas zu wünschen übrig lassen.

Der Stromerreger. Schon in einem vor kurzem erschienenen Aufsatze habe ich erwähnt, dass mit gleichem Erfolg wie die Wechselströme des rotirenden Magnets diejenigen eines Stromunterbrechers gebraucht werden können. Ich bediente mich damals des Dubois-Reymond'schen Schlittenapparates. Ein für unsere Anwendung besonders eingerich-

teter Inductionsapparat lässt jedoch einige Vortheile erzielen. Ich habe das Instrument in folgender Gestalt gebraucht (Fig. 8 Taf. V).

Während der gewöhnliche Inductionsapparat den Zweck eines möglichst plötzlich verlaufenden Oeffnungsstromes im Auge hat, ist für uns vielmehr ein möglichst gleichmässiger nicht zu rascher Verlauf der Schliessungs- und Oeffnungsströme wünschenswerth. Daher besitzt der Apparat anstatt des Eisendrahtbündels einen soliden Eisenkern, einen weichen Cylinder von 16 mm Durchmesser und 100 mm Länge.

Auf diesen Kern ist der inducirende Draht von 0,8 mm Durchmesser in 6 Lagen von zusammen etwa 520 Windungen aufgewunden. Das eine Drahtende steht in bekannter Weise mit einem Neeff'schen Hammer in Verbindung, dessen Unterbrechungsstelle um der Sicherheit des Schlusses willen durch einen verstellbaren Quecksilbernapf mit eintauchender scharfer Platinspitze gebildet wird. Zur Vermeidung der Quecksilberdämpfe wird ein wenig destillirtes Wasser auf das Quecksilber gegossen. Die Platinspitze sitzt in gewöhnlicher Weise an einem federnden Stiel, der zugleich ein Stückchen Eisen als Anker trägt. Die Feder führt etwa 100 Schwingungen in der Secunde aus, entsprechend also einem 200maligen Stromwechsel in der Secunde.

Bewegt wird der eiserne Anker vermöge der Anziehung von einem Fortsatz des Eisenkerns. Ein Schräubchen mit feinem Gewinde lässt den Abstand des Ankers von dem eisernen Fortsatz verstetzen.

Als inducire Spule sind dann über den inneren Draht etwa 2800 Windungen eines gut mit Seide isolirten 0,4 mm dicken Drahtes gewickelt, getrennt in zwei Abtheilungen, die mittels einer Stöpselvorrichtung wie zwei galvanische Elemente einzeln oder hinter-oder nebeneinander verbunden als Erreger der Wechselströme gebraucht werden können.

Als galvanische Säule für den inducirten Strom eignen sich etwa zwei kleine Bunsen'sche, oder drei Daniell'sche oder sechs bis acht Smee'sche Becher.

Ausgeführt ist der Apparat in der Werkstätte von Herrn Eugen Hartmann in Würzburg.

Das Electrodynamometer als Strommesser. Den eben beschriebenen Inductionsapparat kann man gerade so wie den Rotationsinductor mit dem Dynamometer in der Brücke verbinden.¹⁾

Ich will hier auf eine Fehlerquelle bei dergleichen Bestimmungen hinweisen. Wenn nämlich die beiden Dynamometerrollen nicht senkrecht auf einander stehen, so induciren die Wechselströme der einen Rolle auf die andere, was beträchtliche Fehler in der Messung nach sich ziehen kann. Die genau senkrechte Stellung lässt sich übrigens mit den Wechselströmen leicht prüfen. Man schliesst zu dem Zwecke die eine Rolle durch den Inductor, die andere aber einfach in sich selbst. In der richtigen gegenseitigen Stellung erfolgt keine Ablenkung.

Für die Beobachtung unserer Wechselströme kann man dem Weber'schen Dynamometer eine etwas handlichere Gestalt geben. Anstatt nämlich die Stromleitungen zu der beweglichen Rolle durch zwei Aufhängedrähte zu vermitteln, welche immer eine umständliche Aufhängung mit sich bringen, kann man sich auf einen Aufhängedraht beschränken und die andere Leitung durch eine Electrode erzielen, welche unten an der Rolle angebracht ist und in ein Gefäss mit Flüssigkeit (verdünnte Schwefelsäure) untertaucht. Hierdurch entgeht man nicht nur der bifilaren Aufhängung, die manche Uebelstände, auch in der Constanze der Einstellung bietet, wenn die Drähte sehr nahe zusammengelegt werden müssen, sondern man erzielt auch trotz dem ganz kurzen Aufhängedraht eine grössere Empfindlichkeit des Instrumentes. Das Instrument wird zugleich leicht transportabel. Auch die Dämpfung der Schwingungen durch die Flüssigkeit nimmt dem Dynamometer seine sonstige für die Beobachtung unbequeme Unruhe.

Ich habe die äussere, feste Rolle aus zwei Hälften zusammengesetzt, sodass die bewegte Rolle leichter werden konnte und rascher schwingt. Der Verlust an Empfindlichkeit durch die Durchbrechung des Multiplicators lässt sich durch seine schmalere Gestalt wieder einbringen.

1) Vgl. Kohlrausch u. Grotian, Pogg. Ann. 154. p. 3. 1875.

Den bis jetzt angestellten Proben nach scheint das Dynamometer in dieser Gestalt für Wechselströme gut brauchbar zu sein.

Dasselbe ist gleichfalls von Herrn Hartmann ausgeführt worden.

Das Bell'sche Telephon als Strommesser. Werden die Wechselströme durch ein Telephon geführt, so tönt die angezogene Platte. Der Sinusinductor bewirkt diese Töne verhältnissmässig schwach. Die durch Unterbrechung erzeugten Wechselströme aber verlaufen plötzlicher, und das Telephon, in die Brücke eingeschaltet, zeigt sich bei dem vorhin beschriebenen Inductionsapparat geeignet, um sehr scharf zu beurtheilen, wann der Brückenstrom verschwindet. Unter günstigen Bedingungen lässt sich das Entstehen eines Stromes schon hören, wenn zwei Widerstände in den Verzweigungen um viel weniger als ein Tausendtel ungleich gemacht werden.¹⁾

Da eine solche Empfindlichkeit für die meisten Zwecke genügt, so haben wir also für die Wechselströme ein Prüfungs-mittel, welches sogar die gewöhnlichen Galvanoskope an Einfachheit übertrifft.

Selbst für metallische Widerstände, die nicht aufgespult sind, kann man die Wechselströme mit dem Telephon vortheilhaft verwenden.

Beobachtungen mit dem Telephon in der Brücke, wenn in einem Zweige eine Flüssigkeitszelle eingeschaltet ist, hat schon Herr Wietlisbach angestellt.²⁾ Seine Wahrnehmung, dass in diesem Falle das Telephon durch keine Stellung des Contacts auf dem Messdraht zum völligen Schweigen gebracht wird, hatte auch ich unter Umständen, aber keineswegs unter allen Umständen, gemacht. Sind die Electroden gut platinirt, so liess schon bei einer Grösse von 1000 qmm das Verschwinden des Tones nichts zu wünschen übrig.

1) Um nicht durch den Stromunterbrecher gestört zu werden, mag man den Inductionsapparat in einem andern Zimmer aufstellen oder denselben auf eine weiche Unterlage setzen und das freie Ohr mit etwas Watte verstopfen.

2) Wietlisbach, Berl. Monatsber. 1879. p. 280.

Auch bei blos metallischen Widerständen tritt Aehnliches auf. Im erstern Falle ist die Polarisation, im zweiten jedenfalls eine Selbstinduction von Drähten, welche nicht vollkommen bifilar aufgespult sind, die Veranlassung, dass der verschiedene Verlauf des Oeffnungs- und des Schliessungsstromes das völlige Auslöschen des Tones verhindert. Herr Wettisbach hat in seiner Arbeit eine Theorie der Erscheinung gegeben.

Der Stromverzweiger. Unsere früheren Messungen wurden in der Weise ausgeführt, dass man den Rheostatenwiderstand, welchem der Flüssigkeitswiderstand gleich war, aus zwei Beobachtungen des Dynamometerausschlages bei verschiedenen, dem gesuchten nahe gleichen Widerständen interpolirte. Wegen der an dem Dynamometer fehlenden Dämpfung war dieses an sich schon empfehlenswerthe Verfahren auch das bequemste.

Bei dem Telephon nun fällt die Veranlassung und auch die Möglichkeit des Interpolirens fort, woraus folgt, dass hier dem Stöpselrheostaten eine Widerstandsvorrichtung mit stetiger Aenderung, z. B. ein Schleifcontact in der Wheatstone'schen Verzweigung vorzuziehen ist. Dadurch wird zugleich der kostspielige Widerstandssatz durch eine geringe Anzahl von Vergleichswiderständen ersetzt.

Eine Reihe von Versuchen, die Herr Long auf meine Veranlassung ausführte, ergab, dass in der That der ausgespannte Draht mit Schleifcontact in Verbindung mit dem Telephon durchaus befriedigende Resultate lieferte.

Nun hat man es bei Flüssigkeiten meistens mit ziemlich grossen Widerständen zu thun, also empfiehlt sich für die Messung auch in dem Verzweigungsdräht ein grösserer Widerstand als der auf den gewöhnlichen derartigen Vorrichtungen gebrauchte. Beliebig dünn aber kann man den Draht wegen der Erwärmung und wegen des unsicheren Contactes nicht anwenden; ein langer ausgespannter Draht bietet andererseits grosse Unbequemlichkeiten.

Aus diesen Gründen habe ich den Verzweigungsdräht aufgewunden.

Die so entstandene „Brückewalze“, ebenfalls von Herrn Hartmann ausgeführt, bewährt sich als sehr bequem und scheint mir auch für andere Anwendungen Vorzüge vor dem gerade gespannten Draht zu besitzen.

Eine Abbildung der Brückewalze findet sich Fig. 5 Taf. V.

Die Walze besteht, um Temperaturänderungen rasch auszugleichen, aus Serpentin. Dieselbe hat 45 mm Länge und 100 mm Durchmesser. In die Cylinderfläche ist in 10 Windungen eine Schraubenlinie leicht eingeschnitten, auf welche der Messdraht (Neusilber 0,2 mm dick, 3 m lang) aufgewunden ist. Der Gesamtwiderstand dieses Drahtes beträgt etwa 15 Q.-E.

Als verstellbarer Contact dient wie bei dem Siemens'schen Universalgalvanometer ein Röllchen.

Dasselbe hat eine Bewegung auf einem runden, der Cylinderaxe parallel stehenden Stift und wird mit diesem durch 2 Federn mit geeigneter Kraft gegen den Walzendraht angedrückt. Vermöge einer feinen, auf den Umfang des Röllchens eingeschnittenen Nuth folgt dasselbe den Bewegungen des Drahtes — so wie bei einer bekannten ältern Rheostatenvorrichtung von Jacobi. Damit Thermoströme vermieden werden, bestehen Röllchen und Axe aus Neusilber, welche Vorsicht für die Wechselströme übrigens nicht nothwendig ist.

Die Federn, welche die Axe des Röllchens tragen, leiten zugleich den Strom von dem Röllchen weiter.

Die beiden Drahtenden auf der Walze stehen je mit einer messingenen Axe der Walze in Verbindung, von welcher die Leitung zu den äussersten Klemmen geführt ist. Da nun bekanntlich ein gewöhnliches Axenlager keine sichere galvanische Verbindung liefert, so wird die Ableitung von den Axen durch einen Bürstencontact (wie bei den modernen Inductionsmaschinen) aus 20 harten federnden Messingdrähten gebildet. Diese Ableitung hat sich ausgezeichnet bewährt.

In dem hölzernen Fuss des Instruments befinden sich die zur Vergleichung dienenden vier Widerstände von 1, 10, 100, 1000 Q.-E., und zwar zwischen den fünf mittleren

Messingklötzen, die durch Stöpsel verbunden werden können. Diese Auswahl von Widerständen lässt für jeden zu messenden Widerstand zwischen 0,3 und 3000 Q. E. die Möglichkeit zu, stets einen Vergleichsdraht zu wählen, dessen Verhältniss gegen den zu messenden Widerstand im ungleichsten Falle 1:V 10 beträgt; ein für die genaue Vergleichung noch recht günstiges Verhältniss.

Ausserhalb der genannten fünf Klötze stehen nun noch zwei dergleichen, an denen sich die äussersten Klemmen und die Leitungen von dem Walzendraht befinden. Zwischen einem dieser Endklötze und seinen Nachbar schaltet man den zu bestimmenden Widerstand und stöpseilt auf der anderen Seite alles, mit Ausnahme der Widerstandsrolle, welche zur Vergleichung dienen soll.

Galvanoskop oder Telephon werden mit den Endklötzen verbunden, während die Säule oder der Inductor zwischen das Contactröllchen und den Klotz, an welchem der zu bestimmende Widerstand hängt, mittels der betreffenden Klemmen eingeschaltet wird.

Die Widerstandsgefässe. Für die Gefässe, welche die Flüssigkeiten für die Widerstandsbestimmung aufnehmen, haben wir verschiedene Formen angegeben.¹⁾ Diejenigen der beigegebenen Figur sind insofern vorzuziehen, als sie am wenigsten Flüssigkeit bedürfen. Ich habe solche Gefässe jetzt mit Electroden von 45 mm Durchmesser angewandt. Das Verbindungsrohr der beiden Trichter hat etwa 100 mm Länge. Für verschieden gut leitende Flüssigkeiten sind natürlich verschiedene Weiten zweckmässig. Nimmt man für die engste Röhre etwa 8 mm lichten Durchmesser, so geben die bestleitenden Electrolyte etwa 30 Q.-E. Widerstand in dieser Röhre. Verfügt man ausserdem über Rohrweiten von etwa 14 und 25 mm sowie für sehr schlecht leitende Flüssigkeiten noch über ein einfaches gebogenes Rohr von 45 mm Durchmesser, so wird man allen Anforderungen genügt haben.

Die Electroden habe ich jetzt versuchsweise aus Silber

1) K. u. Grotian, Pogg. Ann. 151. p. 381. 1874 u. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 5. 1879.

anstatt aus Platin herstellen lassen und gut platinirt. Die Stiele der Electroden werden in den Hartkautschukdeckeln festgeklemmt; Marken an den Gefässwänden oder an den Stielen selbst lassen die Tiefe des Eintauchens in die Gefässer fixiren.

Bei der Messung, welche ja einer genauen Temperaturbestimmung bedarf, stehen die Gefässer natürlich in einem geeigneten Flüssigkeitsbade. Dabei werden sie von einem Drahtgestell getragen. Wenn das Bad mit der Flamme geheizt wird, ist zur Vermeidung heißer Strömungen ein doppelter Boden erforderlich; am einfachsten durch ein in das Bad gestelltes Tischchen aus durchbrochenem Blech oder Drahtnetz mit etwa 1 cm hohen Füßen gebildet. Auch die beschriebenen Gefässer mit Zubehör können von Herrn Hartmann bezogen werden.

Die Widerstandscapacität der Gefässer ermittelt man dadurch, dass man eine Flüssigkeit von bekanntem Leitungsvermögen einfüllt und deren Widerstand bestimmt. Ich will noch einmal anführen, welche von den bereits bekannten Flüssigkeiten ich zu diesem Zwecke für die geeignetsten halte und ihr auf Quecksilber bezogenes Leitungsvermögen hinzufügen.

Es haben bei der Temperatur t das Leitungsvermögen K wässerige Schwefelsäure von 30,4% H_2SO_4 , spec. Gew. = 1,224

$$K = 0\ 000\ 069\ 14 + 0\ 000\ 001\ 13 (t - 18);$$

gesättigte Kochsalzlösung von 26,4% $NaCl$, spec. Gew. = 1,201

$$K = 0\ 000\ 020\ 15 + 0\ 000\ 000\ 45 (t - 18);$$

Bittersalzlösung von 17,3% $MgSO_4$ (wasserfrei) sp. Gew. = 1,187

$$K = 0\ 000\ 004\ 56 + 0\ 000\ 000\ 12 (t = 18);$$

Essigsäure von 16,6% $C_2H_4O_2$, spec. Gew. = 1,022

$$K = 0\ 000\ 000\ 152 + 0\ 000\ 000\ 002\ 7 (t - 18).$$

Wenn die Flüssigkeit in dem Gefässer einen Widerstand von W Q.-E. zeigt, so ist die Widerstandscapacität des Gefäßes für Quecksilber von $0^\circ \gamma = W \cdot K$; besitzt dann eine andere Flüssigkeit in dem Gefässer den Widerstand w , so findet man ihr auf Quecksilber von 0° bezogenes Leitungsvermögen:

$$k = \frac{W}{w}.$$

*V. Ueber den Einfluss der Temperatur auf
die Ladungerscheinungen einer als Condensator
wirkenden Flüssigkeitszelle;
von Hermann Herwig.*

Bekanntlich nimmt in einer aus Wasser (resp. verdünnter Schwefelsäure) und Platinelectroden gebildeten Flüssigkeitszelle die durch wirklich zersetzende Ströme hervorgerufene Polarisation ab mit steigender Temperatur.¹⁾ Erklärt wurde die Erscheinung in der Regel durch die mindestens etwas zu allgemein gehaltene Bemerkung, dass die gasigen Zersetzungspredicte durch Temperaturerhöhung mehr von den Electroden entfernt würden; präziser nimmt Herr Exner eine geringere Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in höherer Temperatur an. Eine weitere Aufklärung über diesen Punkt wie überhaupt im Gebiete der galvanischen Polarisation, ist wohl wiederum von der Anwendung schwächerer electro-motorischer Kräfte, die keine Zersetzung ermöglichen, zu erwarten. Dafür lag ein Fingerzeig vielleicht schon in den Resultaten einer Versuchsreihe von Herrn Beetz²⁾, der mit einem Grove'schen Elemente, also an der Grenze der Zersetzungsmöglichkeit viel charakteristischere Erscheinungen erhielt, als mit zwei solchen Elementen.

Ich habe deshalb in dieser Richtung eine grössere Anzahl von Versuchen ausgeführt. Die Anordnung entsprach ganz dem in meiner ersten Untersuchung über die Polarisation³⁾ angewandten und ist gleichfalls aus der meiner letzten diesbezüglichen Mittheilung beigegebenen Zeichnung⁴⁾ zu ersehen, worin nur die Contactstücke *e* und *g* fortzulassen sind. Die Flüssigkeitszelle war so befestigt, dass man sie ohne eigene Bewegung mit Bädern verschiedener Temperatur umgeben konnte. Die Temperatur der Zelle wurde natürlich

1) Vgl. die Literatur in Wied. Galv. (2) 1. § 501 ff; ferner F. Exner, Wied. Ann. 5. p. 404. 1878.

2) Beetz, Pogg. Ann. 79. p. 103. 1850.

3) Herwig, Wied. Ann. 2. p. 566. 1877.

4) Herwig, Wied. Ann. 6. Taf. V Fig. 4. 1879.

in ihr selbst an einem zwischen den Electroden fest angebrachten Thermometer abgelesen, eine Rührvorrichtung war nicht angebracht.

Als Electroden dienten ganz neue, sehr lange und dicke blanke Platinbleche, die vor Beginn der Untersuchung anhaltend mit der Flüssigkeit der Zelle ausgekocht waren und nur zum Theil in dieselbe eintauchten. Für länger fortgesetzte Versuchsreihen war hiernach allerdings infolge der lebhaften Verdunstung bei höheren Temperaturen eine sehr merklich abnehmende Oberfläche der Electroden im Spiele. Ich habe es indessen vorgezogen, so zu verfahren und dabei von Versuch zu Versuch die noch eintauchende Fläche angenähert zu messen, weil im andern Falle, wenn ich die Bleche an dünnen Drähten befestigt in die Flüssigkeit geführt und so mit ihrer eigentlichen Fläche stets unter dem Niveau gehalten hätte, durch die Befestigungsstellen zwischen Blech und Draht viel zu leicht Störungen bewirkt worden wären. Bei kleineren eintauchenden Flächen wird man natürlich unter sonst gleichen Umständen kleinere Ladungsmengen, resp. Entladungsmengen in der condensatorischen Zelle finden, als bei grösseren Flächen. Es ist hier jedoch nicht ganz allgemein der eine Fall auf den andern durch eine einfache Reduction auf gleiche Flächen überzuführen, da bei grösseren Flächen nach meinen früheren Erfahrungen¹⁾ ein langsamerer Verlauf der Ströme stattfindet. Für die nachfolgenden Resultate, die sich nur auf die erste Minute der Strömungen beziehen, ist also speciell eine solche einfache Reduction nicht erlaubt. Wie sich das Verhältniss für grössere und kleinere Flächen dort stellt, ist am einfachsten aus der speciell zu diesem Behufe ausgeführten Versuchsreihe der Tabelle VIII zu ersehen, worin bei sonst gleich bleibenden Umständen die Electroden einmal ganz tief, das andere mal nur wenig in die Flüssigkeit herabgelassen wurden. Hiernach lassen sich auch die übrigen Versuche beurtheilen.

Die Flüssigkeit der Zelle wurde durch ganz verdünnte

1) Herwig, Wied. Ann. 6. p. 320. 1879.

Schwefelsäure von übrigens verschiedener Concentration (vgl. die Angaben zu den Tabellen) gebildet, deren gewöhnlicher Widerstand gegen zersetzende Ströme jedoch stets verschwindend klein war gegen den die Zelle schliessenden Drahtwiderstand R (in allen Fällen 19100 Ohmads) und folglich durch seine Veränderung mit der Temperatur die Erscheinungen in keiner Weise beeinflussen konnte.

Wie sich aus allen nachfolgenden Tabellen ergibt, ist bei höheren Temperaturen stets eine sehr viel lebhaftere electrolytische Convection im Gange, als bei tieferen Temperaturen, ein Resultat, welches auch Herr Helmholtz¹⁾ hervorgehoben hat. Für den Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Versuche erschien es deshalb am zweckmässigsten, die Entladungsströme in Betracht zu ziehen, die nach lange fortgesetzter Ladung beobachtet wurden. Bei diesen sind die ersten, in manchen Fällen wohl stärkeren Schwankungen des Convectionswiderstandes offenbar schon zum grossen Theile überwunden, und führt deshalb die Rechnung, welche constanten Convectionswiderstand während eines Versuches voraussetzt, zu genaueren Zahlen. Detaillirt beobachtet wurden übrigens auch die Ladungsströme bei den meisten der nachfolgenden Versuche, nur sind die Resultate nicht in die Tabellen mit aufgenommen worden, und kann ich nur ganz allgemein bemerken, dass alles vergleichsweise über die Entladungen Gesagte in ähnlicher Weise auch für die zugehörigen Ladungen gilt.

Die Berechnung der Entladungsmengen konnte hier nicht etwa, wie im § 1 meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand²⁾ nach der dortigen Formel (3) geführt werden, da dieselbe schnellsten Stromabfall voraussetzt, wie er damals stets herrschte. Gegenwärtig handelte es sich vielmehr durchweg um viel grössere Ladungsmengen als damals, für welche zugleich ein sehr viel langsamerer Verlauf der Entladungen vorlag, sodass am Ende des ersten Ausschlages des schnell schwingenden Galvanometers erst ein

1) Helmholtz, Pogg. Ann. **150.** p. 491. 1873.

2) Herwig, Wied. Ann. **6.** p. 311. 1879.

geringer Stromabfall erreicht war. Im wesentlichen habe ich deshalb gerechnet, wie in einer früheren Arbeit¹⁾, nur war einmal die Convection nicht mehr zu vernachlässigen, und wurde zweitens auch der erste Ausschlag durch den Entladungsstrom in der Rechnung berücksichtigt. Demnach wurde das erste, in den Tabellen aufgeführte Intervall von 15 Secunden in zwei Theile zerlegt gedacht durch den Augenblick des vollendeten ersten Ausschlages α . Für diesen Augenblick wurde die Stromintensität mit Hülfe der Dämpfung λ durch den Ausdruck:

$$\varphi_1 = \frac{\alpha}{1 + e^{-\lambda}}$$

dargestellt, der angenähert richtig ist, da der erste Ausschlag sehr nahezu um die Schwingungsdauer des Galvanometers nach dem Beginn der Entladung lag (infolge des geringen Stromabfalles während dieser kurzen Zeit). Wird der Zeitpunkt des ersten Ausschlages durch t_1 bezeichnet, so ist nach Formel (13) der ersten Arbeit²⁾:

$$\frac{c}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}} = \frac{t_1 \log e}{\log \varphi_0 - \log \varphi_1},$$

wenn φ_0 die anfängliche Intensität gibt. Ebenso ist nach 15 Secunden mit φ_2 für die dann herrschende Intensität:

$$\frac{c_1}{\frac{1}{R} + \frac{1}{w}} = \frac{(15 - t_1) \log e}{\log \varphi_1 - \log \varphi_2}.$$

Mit den vorstehenden Capacitätswerthen, deren zweiter c_1 grösser als der erste c ist, berechnen sich dann die Stromquantitäten durch:

$$\int_0^{t_1} i dt = c E \left(\frac{w}{R+w} \right)^2 \left\{ 1 - e^{-\frac{t_1}{c} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} \right\} \quad \text{und}$$

$$\int_{t_1}^{15} i dt = c_1 E \left(\frac{w}{R+w} \right)^2 \left\{ e^{-\frac{t_1}{c_1} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} - e^{-\frac{15}{c_1} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{w} \right)} \right\}.$$

1) Herwig, Wied. Ann. 4. p. 469. 1878.

2) Herwig, Wied. Ann. 2. p. 574. 1877.

Die Summe dieser Ausdrücke gibt angenähert die Strommengen während der ersten 15 Secunden der Entladung. Weiterhin habe ich dann noch für die folgenden 45 Secunden die zurückfliessenden Electricitätsmengen einfach durch die Summe:

$$15 \left(\frac{\varphi_2}{2} + \varphi_3 + \varphi_4 + \frac{\varphi_5}{2} \right)$$

(alles in früher angegebener Weise auf absolutes Maass reducirt) ausgedrückt, worin φ_3 , φ_4 und φ_5 für die Stromintensitäten zu den Zeiten 30 Sec., 45 Sec. und 60 Sec. nach dem Beginn der Entladung gelten. Die nach der ersten Minute etwa noch erfolgenden Reste der Strömungen sind in den Tabellen nicht berücksichtigt; bei Versuchen mit rascherem Verlauf machten sie wenig mehr aus, bei Versuchen mit langsamem Verlauf sind sie zum Theil noch erheblich. Ihre Berücksichtigung würde aber alle Differenzen der Tabellen und damit die abgeleiteten Resultate nur in stärkerem Grade hervortreten lassen, sodass es nicht nothwendig erschien, diese wenigstens für einen Theil der Versuche nur mehr etwas unsicher zu führenden Berechnungen auch noch aufzunehmen.

Ausser den im Strome zurückfliessenden Electricitätsquantitäten sind dann noch die Ladungsquantitäten ganz analog in den Tabellen verzeichnet. Dieselben sind stets dann merklich grösser, als die im Strom zurückfliessenden Quantitäten, wenn eine irgend erhebliche electrolytische Convection im Spiele ist (und sich folglich auch während der Entladung der Zelle noch durch die Zelle ausgleichend fortsetzt); sie berechnen sich einfach zu:

$$(e\Theta)_0^{t_1} = \frac{R+w}{w} \int_0^{t_1} i dt \quad \text{u. s. f.}$$

Sowohl die Stromquantitäten wie die Ladungsquantitäten sind in Mikrowebers $\{1\ 000\ 000$ Mikroweber = 1 Weber = $1 (10^{-11} \text{ g})^{\frac{1}{2}} (10^9 \text{ cm})^{\frac{1}{2}}\}$ angegeben. In den früheren Abhandlungen war hierfür die Bezeichnung „Mikrofarad“ gesetzt worden, um nicht eine Verwechslung mit der in deutschen

Büchern vielfach vorkommenden Weber'schen Stromeinheit ($1 \text{ mg}^{\frac{1}{2}} \text{ mm}^{\frac{1}{2}} \text{ sec}^{-1}$) zu veranlassen. Da man aber neuerdings das „Farad“ immer mehr zum ausschliesslichen Ausdruck einer Capacität zu verwenden scheint und für die praktische Einheit einer Electricitätsquantität nach englischem Vorgang auch bei uns die Bezeichnung „Weber“ sich immer mehr einbürgert, so habe ich mich dem jetzt angeschlossen.

Die Tabellen enthalten dann noch:

die electromotorischen Kräfte E (gewonnen durch Zweigung von stets frisch gefüllten besten Grove'schen Elementen, deren erstes Kraftanstiegen natürlich vor Beginn der Messungen abgewartet wurde);

die Convectionswiderstände w , gemessen am Schlusse der stets sehr lange fortgesetzten Ladungen;

die mit 100 multiplizirten Verhältniszahlen der Stromquantitäten (resp. Ladungsquantitäten) für die ersten 15 Secunden zu denen für die ersten 60 Secunden, also:

$$\frac{100 \int_0^{15} i \, dt}{\int_0^{60} i \, dt};$$

die eintauchenden Querschnitte F jeder der beiden Electroden in qcm, wobei die vordere sowohl wie die hintere Fläche der beiderseits blanken Bleche angerechnet ist;

endlich die Temperaturen ϑ der Flüssigkeitszelle in Celsius-Graden.

Die Versuche sind in der angeführten Reihenfolge gemacht, und zwar mit Platinblechen, die bis dahin noch zu keinen Versuchen überhaupt gedient hatten. Jede Tabelle enthält die in einer ununterbrochenen Reihe gemachten zusammengehörigen Versuche. Zwischen je zweien solcher Reihen wurde die Flüssigkeitszelle durch einen kurzen Draht in sich fortwährend geschlossen gehalten.

Tabelle I.

Nr.	E in Volts	w in Ohmads	in Mikrowebers				$\frac{15}{100} \int i dt$	F in qcm	\theta in Cels. ^o
			15 sec	60 sec	$(cQ)_0^{15s}$	$(cQ)_0^{60s}$			
			$\int i dt$	$\int i dt$					
1	0,369	338 000	123	50	130	53	71 %	14,7	16 °
2	"	420 000	131	59	137	62	69	14,7	16
3	"	355 000	127	53	134	56	71	14,7	16
4	"	479 000	130	62	135	64	68	14,7	16
5	"	17 100	71	68	150	144	51	13,5	79
6	"	18 900	75	68	151	137	53	12,7	82
7	"	64 000	114	84	148	109	58	11,9	70
8	"	55 800	110	82	148	110	58	11,4	72
9	"	121 000	121	83	140	96	59	10,9	59
10	"	121 000	121	75	140	87	62	10,6	59
11	"	543 000	104	30	108	31	78	10,2	20
12	"	730 000	105	31	108	32	77	10,2	19

Tabelle II.

13 ¹⁾	0,38	640 000	109	32	112	33	77	9,4	22
14	"	745 000	106	31	109	32	77	9,4	22
15	"	75 000	113	75	142	94	60	9,0	70
16	"	106 000	118	75	139	89	61	8,6	68
17	"	108 000	119	74	141	88	62	8,2	69
18	"	745 000	105	29	108	30	78	7,8	27

Tabelle III.

19 ²⁾	"	1 090 000	120	49	122	50	71	14,7	16
20	"	1 500 000	120	50	122	51	71	14,7	16
21	"	56 100	118	94	158	126	56	13,9	72
22	"	59 800	120	96	158	127	56	13,5	72
23	"	1 120 000	116	40	118	41	74	13,1	14
24	"	1 400 000	116	44	117	45	73	13,1	14
25	"	53 700	109	88	148	119	55	12,7	75
26	"	65 700	117	85	151	107	58	12,3	73

Tabelle IV.

27	0,36	1 450 000	95	23	96	23	81	9,8	14
28	"	71 200	102	62	129	79	62	9,4	76
29	"	82 100	104	62	128	76	63	8,6	76
30	"	82 100	100	51	123	63	66	7,8	76
31 ³⁾	"	41 600	114	103	166	150	53	19,7	77
32 ⁴⁾	"	60 000	123	109	162	144	53	17,6	78
33	"	720 000	115	46	118	47	71	16,8	19
34	"	867 000	116	44	119	45	72	16,8	18

1) Der vorhergehende Ladungsstrom war etwa 4 Stunden, also ausnahmsweise lange, ununterbrochen angehalten worden.

2) Lange vorher war destilliertes Wasser in die Flüssigkeitszelle nachgefüllt.

3) Kurz vorher destilliertes Wasser nachgefüllt.

4) Vorher warmittelst eines Aspirators Luft durch die Flüssigkeit gesaugt.

Tabelle V.

Nr.	E in Volts	$\frac{1}{\rho}$ in Ohmads	in Mikrowebers				$\frac{15}{0} \int i dt$	F in qem	g in Cels. ^o
			$\int_0^{15} i dt$	$\int_{15}^{\infty} i dt$	$(cQ)_0^{15}$	$(cQ)_{15}^{60}$			
35 ¹⁾	0,355	1 430 000	107	35	108	35	75 %	15,2	15 ^o
36	"	65 900	118	109	152	141	52	14,9	78
37	"	64 400	116	101	150	131	53	13,1	78

Tabelle VI.

38	0,35	1 450 000	103	33	104	33	76	11,5	16
39	"	1 450 000	101	26	102	26	79	11,5	16
40 ²⁾	"	365 000	102	27	107	28	79	11,5	16

Tabelle VII.

41	"	1 620 000	88	19	89	19	82	9,8	17
42	"	2 100 000	84	22	85	22	79	9,8	17
43	"	2 100 000	91	21	92	21	81	9,8	17
44	"	97 200	105	63	126	75	62	9,4	72
45	"	115 700	103	59	120	69	64	9,0	70
46	"	135 600	107	47	122	54	69	8,2	67
47	"	155 500	105	48	118	54	69	8,2	66
48	"	1 900 000	96	18	97	18	84	7,8	22

Tabelle VIII.

49 ³⁾	0,345	306 000	146	109	155	116	57	24,6	17
50	"	401 000	146	111	153	116	57	24,6	17
51 ⁴⁾	"	2 100 000	81	15	82	15	84	4,9	17

Tabelle IX.

52	0,62	300 000	209	96	222	102	68	14,7	16
53	"	344 000	209	98	220	103	68	14,7	16
54	"	62 600	226	208	295	271	52	13,9	70
55	"	67 400	223	196	286	251	53	13,1	70
56	"	357 000	222	120	234	126	65	12,7	20
57	"	357 000	221	118	233	124	65	12,7	19

Tabelle X.

58	0,4	1 127 000	112	39	114	40	74	11,9	14
59	"	85 000	181	111	160	136	54	11,5	73
60	"	98 000	183	108	159	123	56	11,3	71
61	"	334 000	189	79	147	83	64	11,1	53
62	"	267 000	181	73	140	78	64	10,7	56
63	"	1 127 000	119	41	121	42	74	10,7	21
64	"	1 127 000	112	33	114	34	77	10,4	18

1) Am vorhergehenden Tage war durch Zusatz von einiger Schwefelsäure eine viel stärkere Concentration hergestellt.

2) Der Ladungsstrom war in umgekehrter Richtung durch die Zelle geführt.

3) Vorher destilliertes Wasser zugefüllt.

4) Die Electroden zum Theil herausgehoben.

Tabelle XI.

θ in Cels. ^o	Nr.	E in Volts	w in Ohmads	in Mikrowebers				$\frac{15}{100} \int i dt$	F	θ in Cels. ^o
				$\int i dt$ 0 15 sec	$\int i dt$ 15 sec	$(cQ)_0^{15 s.}$	$(cQ)_{15 s.}^{60 s.}$			
15 ^o	65	0,173	2 000 000	37	4	37	4	90%	8,2	15 ^o
78	66	"	2 000 000	38	4	38	4	90	8,2	15
78	67	"	143 000	51	31	58	35	62	7,8	75
	68	"	171 900	48	30	53	33	62	7,6	73
	69	"	171 900	47	23	52	26	67	7,2	70
16	70	"	3 400 000	37	7	37	7	84	7,0	18
16	71	0,71	374 000	204	72	214	76	74	7,0	17
16	72	"	374 000	204	56	214	59	78	7,0	17
	73	"	77 000	218	136	272	170	62	6,6	75
	74	"	592 000	208	64	215	66	76	6,6	20
17	75	0,59	783 000	169	48	173	49	78	6,6	20

Tabelle XII.

72	76 ¹⁾	0,148	2 216 000	39	10	39	10	80	11,9	15
70	77	"	4 000 000	38	10	38	10	79	11,9	15
67	78	"	2 216 000	38	10	38	10	79	11,9	15
66	79	"	108 900	49	44	58	52	53	11,5	74
22	80	"	130 400	48	38	55	44	56	10,7	73
	81	"	135 600	47	35	54	40	57	10,3	73
	82	"	4 000 000	38	13	38	13	75	10,2	18
17	83	"	1 760 000	37	11	37	11	77	10,2	18
17	84	0,763	272 000	260	131	278	140	66	10,2	18
	85	"	422 000	267	181	279	137	67	10,2	18
	86	"	561 000	276	143	285	148	66	9,8	18
16	87	"	93 100	277	212	334	255	57	9,4	74
16	88	"	121 500	256	168	296	194	60	7,8	74
70	89	0,153	124 900	42	37	48	43	53	7,4	74
70	90	0,763	117 500	240	134	279	156	64	6,7	74

In den vorstehenden Versuchen sind, wie man sieht, ausser der Temperatur auch die meisten übrigen für die Verhältnisse der condensatorischen Flüssigkeitszellen in Betracht kommenden Umstände hinreichend variiert, nämlich die zum Laden verwandte electromotorische Kraft, die Grösse der Electroden, der Concentrationsgrad und damit die Leistungsfähigkeit (im gewöhnlichen Sinne des Wortes) der Flüssigkeit, die Richtung der Ladungsströme und endlich implizite der Convectionswiderstand. Die wichtigsten nach all diesen Gesichtspunkten sich ergebenden Resultate der Tabellen dürften kurz die folgenden sein:

1) Am vorhergehenden Tage war destillirtes Wasser zugefüllt.

1) Die Convectionswiderstände nehmen in stärkster Weise ab mit steigender Temperatur, und zwar bei Anwendung kleinerer electromotorischer Kräfte noch mehr, als bei Anwendung grösserer Kräfte.

2) Je nach der Grösse der Convectionswiderstände können die Verhältnisse der in den Entladungsströmen wirklich rückwärts fliessenden Electricitätsquantitäten bei steigender Temperatur ganz verschiedenartig ausfallen. Für kleine Convectionswiderstände überhaupt sind mehrfach die Quantitäten

$\int idt$

und in Tabelle I, wo die erste Benutzung der Platinbleche offenbar eine besonders lebhafte Convection mit sich

brachte, sogar theilweise die Quantitäten $\int idt$ bei höherer

Temperatur kleiner geworden. In solchen Fällen würde also ein Messen der sogenannten Polarisation durch den Entladungsstrom und namentlich durch den zugehörigen ersten Ausschlag eines schnell schwingenden Galvanometers kleinere Werthe der Polarisation bei höheren Temperaturen ergeben.

Liegen dagegen hohe Werthe der Convectionswiderstände vor, und lassen sich demgemäß die Ladungs- und Entladungerscheinungen reiner beobachten, so findet das gerade Umgekehrte statt.

3) Beachtet man ausser den in den Entladungsströmen wirklich rückwärts fliessenden Electricitätsquantitäten auch noch die während der Entladung gleichzeitig durch den Convectionsprocess im Sinne der Ladungsströme aus dem Condensator abfliessenden Electricitätsquantitäten, so erhält man für die Ladungsquantitäten $c Q$ unter allen Umständen grössere Werthe bei höheren Temperaturen. Und diese Werthe bilden die eigentlichen Vergleichsobjecte, wenn man den Einfluss der Temperatur auf die Capacität der Flüssigkeitszelle und auf den Vorgang der Ladungen und Entladungen studiren will.

Wenn der Convectionswiderstand ∞ ist, fallen die Ladungsquantitäten und die Stromquantitäten zusammen. Man

würde also in einem durch electrolytische Convection gar nicht gestörten Falle sowohl Ladungsstrom, wie Entladungsstrom viel intensiver bei höherer Temperatur finden. In einem solchen Falle stimmen eben Ladungs- und Entladungsstrom überhaupt miteinander überein. Wird also der eine Strom aus irgend einem Grunde (z. B. auch durch Vergrösserung der Electrodenflächen, etwa durch Platiniren der Platinbleche, meinen früheren Angaben entsprechend) verstärkt, so geschieht das gleiche mit dem andern Strome. Das alles ist vom Standpunkte der Condensatorauffassung, aber auch nur von diesem aus ohne weiteres selbstverständlich.

Die Erklärung dafür, weshalb nun jeder dieser Ströme oder mit anderen Worten die durchschnittliche Capacität der Zelle einen grössern Werth bei höherer Temperatur hat, soll allseitiger erst weiter unten versucht werden. An dieser Stelle möge nur die eine Möglichkeit Erwähnung finden, dass die durch höhere Temperatur gesteigerte Beweglichkeit der electrolytischen Moleküle ihre Orientirung durch electrische Kräfte leichter ausführbar erscheinen lassen könnte. Wäre dem so, so müsste indessen der günstige Einfluss der höhern Temperatur näher zur Zersetzungspotentialdifferenz hin, mit welcher volle Orientirung verbunden ist, abnehmen.

4) Der letzten Bemerkung der vorigen Nummer entsprechend, ist thatsächlich der Temperatureinfluss für kleinere electromotorische Kräfte entschieden stärker, als für grössere. Beim Zunehmen der Kräfte von $E = 0,15$ Volts bis zu $E = 0,76$ Volts ist für das Temperaturintervall von etwa 15° zu 70° und für mittlere Electrodengrösse die der ersten Minute des Entladungsstromes entsprechende Ladungsquantität im Durchschnitt etwa nach den Verhältnissen 2,2 zu 1,3 gewachsen.

5) Der Verlauf der Entladungen ist stets ein entschieden langamerer bei höheren Temperaturen, wie sich aus den

$$\text{Zahlen der Columnen } \frac{\int_0^{15} i \, dt}{\int_0^9 i \, dt} \text{ ergibt. Die bessere Ori-}$$

tirung der Molecüle bei höherer Temperatur erfolgt also, wie nach allem frühern die Orientirung überhaupt, erst ganz allmählich.

Hiernach ist das über den Temperatureinfluss auf die Ladungsquantitäten in Nr. 3 Bemerkte in noch höherem Maasse gültig, wenn man, statt, wie in den Tabellen, nur die erste Minute der Entladung, die ganze Entladung berücksichtigen würde.

6) Das in der vorigen Nummer angegebene Verhältniss gilt für kleinere electromotorische Kräfte in stärkerem Grade, als für grössere Kräfte. Demgemäss würde sich wiederum das in Nr. 4 Bemerkte noch ausgeprägter zeigen, wenn man die ganzen Entladungsquantitäten statt der der ersten Minute angehörigen anrechnen würde.

7) Im Zusammenhange mit dem vorangehend über die verschiedenen electromotorischen Kräfte Bemerkten steht es, dass unter sonst gleichen Umständen die grösseren electromotorischen Kräfte in niederen Temperaturen durchweg einen langsamern Entladungsverlauf, in hohen Temperaturen dagegen einen ebenso raschen, mitunter sogar noch rascheren Verlauf bedingen, wie die schwächeren Kräfte.

8) Grössere oder geringere Concentration der Flüssigkeit hat keinen bemerkbaren Einfluss auf die Erscheinungen.

9) Grössere Electrodenfläche bedingt stets, wie auch schon in meinen früheren Abhandlungen bemerkt wurde, langsamern Verlauf der Entladungen. Die Tabellen zeigen nun, dass dieses Verhalten im allgemeinen etwas stärker ausgeprägt ist bei tieferen Temperaturen, als bei höheren.

Zu einer noch weitergehenden Aufklärung der in Rede stehenden Verhältnisse habe ich dann fernerhin eine trennte Untersuchung der einzelnen Theile der Flüssigkeitszelle auf den Temperatureinfluss vorgenommen. Einmal wurde ein fünffach umgebogenes, 1 cm weites Glasrohr mit gut leitender stark verdünnter Schwefelsäure ganz gefüllt und in die nach oben offenen Enden zwei schmale Platinbleche geführt. In dieser Zelle konnte also jede einzelne Electrode mit ihrer Umgebung und ebenso ein mittleres Stück der

Flü
von
der
Ele
Uel
ein
gan
kei
geg
letz
Von
tion

gar
tail
bei
zu
die
dun
koo
und
san
Wi
wie
Ur
im

Nr.
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

Flüssigkeit einzeln erhitzt werden, während die übrigen Theile von kalten Bädern umgeben waren. Hierbei ergab sich, dass der Temperatureinfluss ganz überwiegend in der Nähe der Electroden und nicht in der mittlern Flüssigkeit stattfindet. Uebrigens war auch in der mittlern Flüssigkeit namentlich ein deutliches Kleinerwerden des Convectionswiderstandes ganz unverkennbar. Da der Leitungswiderstand der Flüssigkeit gegen zersetzende Ströme dabei verschwindend klein war gegen den Drahtwiderstand der Schliessung, so würde dieses letztere Verhalten nicht durch blos an den Electroden spielende Vorgänge erklärt werden können, wie sie bei der ältern Polarisationsauffassung ausschliesslich herangezogen zu werden pflegten.

Im wesentlichen aber konnte es zur Aufklärung der ganzen Sachlage genügend erscheinen, die ausführliche Detailuntersuchung auf eine blosse getrennte Untersuchung der beiden Electroden zu beschränken. Ich senkte deshalb die zu dem ersten Theile der Untersuchung schon benutzten dicken Platinbleche jetzt in zwei getrennte Bechergläser, die durch ein gut 1 cm weites Heberrohr verbunden waren, kochte alsdann beide Gläser mit den Blechen nochmals aus und umgab sie mit je einem besondern Bade. Der gesammte Flüssigkeitswiderstand (im gewöhnlichen Sinne des Wortes) war wieder verschwindend klein gegen den Drahtwiderstand (wiederum 19100 Ohmads). Die Resultate dieser Untersuchung sind in den folgenden Tabellen enthalten, die im übrigen ganz den vorangehenden gleich zu verstehen sind.

Tabelle XIII.

Nr.	E in Volts	w in Ohmads	in Mikrowebers				$\frac{15}{100} \int i dt$	F in qcm	ϑ in Cels. ^o an der	
			$\int i dt$ 15 sec	$\int i dt$ 60 sec	$(cQ)_0^{15 s.}$	$(cQ)_0^{60 s.}$			Anode	Kathode
91	0,474	254 000	215	198	231	213	52%	28,4	18°	18°
92	"	66 000	181	198	233	255	48	28	69	19
93	"	71 100	206	252	261	320	45	27,5	21	72
94	"	64 600	191	223	247	289	46	27	72	22
95	"	94 000	229	310	275	373	42	26,5	25	73
96	"	74 000	198	240	249	302	45	26	74	24
97	"	98 600	230	303	274	362	43	25,5	24	74
98	"	43 600	188	272	271	391	41	25	70	74
99	"	319 000	223	243	236	258	48	24,6	25	23
100	"	302 000	220	212	234	225	51	24,6	23	23

Um hier nicht etwa durch Ungleichheiten der Bleche getäuscht zu werden, wurden in den folgenden Versuchsreihen die Ladungsströme in umgekehrter Richtung zur Zelle geführt. Als Anode und Kathode fungiren also in allen folgenden Tabellen die umgekehrten Bleche von vorhin.

Tabelle XIV.

Nr.	E in Volts	w in Ohmads	in Mikrowebers				$\frac{15}{100} \int i dt$	F in qcm	ϑ in Cels. an der	
			$\int i dt$ 15 sec	$\int i dt$ 60 sec	$(cQ)_0^{15 s.}$	$(cQ)_0^{60 s.}$			Anode	Kathode
			0	15 sec	0	15 s.	0	15		
101	0,5	155 000	217	200	244	225	52%	24,2	18°	18°
102	"	40 300	167	167	246	246	50	24,0	71	18
103	"	55 400	206	252	277	339	45	23,7	22	72
104	"	48 800	197	255	274	355	44	23,4	73	25
105	"	86 400	237	325	289	397	42	23,0	23	72
106	"	40 900	203	326	298	478	38	22,1	72	72
107	"	321 000	240	263	254	278	48	21,3	21	22
108	"	304 000	243	256	258	272	49	20,9	21	22

Tabelle XV.

109	0,487	327 000	215	192	228	203	53	20,1	17	17
110	"	132 100	243	321	278	367	43	19,7	18	71
111	"	91 100	221	282	268	341	44	19,3	72	22
112	"	132 100	239	308	274	352	44	18,9	23	73
113	"	109 600	227	284	266	333	44	18,5	72	24
114	"	141 000	240	300	272	341	44	18,1	24	73
115	"	57 000	213	329	284	439	39	17,6	72	22
116	"	436 000	233	237	243	247	50	17,2	23	23
117	"	458 000	229	214	239	223	52	17,2	22	22

Tabelle XVI.

118	0,5	380 000	230	212	242	223	52	16,4	18	18
119	"	108 300	240	312	282	367	43	16,0	18	73
120	"	86 400	227	288	277	352	44	16,0	74	24
121	0,88	61 300	382	554	501	727	41	14,8	74	24
122	"	80 800	401	537	496	664	43	13,9	24	75
123	"	69 400	374	529	477	675	42	13,9	74	26
124	"	44 100	345	496	494	711	41	13,5	70	75
125	0,5	62 500	226	342	295	446	40	13,5	72	71
126	"	108 300	225	286	265	337	44	13,1	73	25
127	"	133 800	246	312	281	357	44	12,7	27	74
128	"	114 700	232	290	271	338	44	12,3	72	27

Tabelle XVII.

129 ¹⁾	0,493	283 000	245	276	261	295	47	25,0	18	18
130	"	85 200	237	380	290	465	38	24,7	18	75
131	"	105 600	255	418	301	494	38	24,4	18	74
132	"	67 400	221	329	284	422	40	24,1	75	24

1) Am Tage vorher destillirtes Wasser nachgefüllt.

(Fortsetzung von Tabelle XVII.)

Nr.	E in Volts	$\frac{w}{10}$ in Ohmads	in Mikrowebers				100 $\int i dt$	F in qcm	ϑ in Cels. ^o an der	
			15 sec $\int i dt$ 0	60 sec $\int i dt$ 15 sec	(cQ) ₀ ^{15 s.}	(cQ) ₀ ^{60 s.}			Anode	Kathode
133	0,493	80 800	238	348	294	431	41%	23,8	26°	76°
134 ¹⁾	"	77 600	214	293	267	365	42	23,5	77	24
135	"	90 000	217	291	263	353	43	23,2	73	23
136	"	86 200	240	347	293	424	41	22,9	26	75
137	"	123 800	255	400	294	462	39	22,6	25	74
138	"	98 600	234	326	279	389	42	22,3	73	25
139	"	96 300	224	305	269	366	42	22,0	74	24
140	"	54 100	217	308	294	417	41	21,7	72	71

Die vorstehenden Tabellen bestätigen nochmals, soweit es auf die gemeinsame Rolle beider Electroden ankommt, die obigen Schlussfolgerungen. Rücksichtlich der Rolle der einzelnen Electroden bei diesen Vorgängen ergeben sich die folgenden fernerer Resultate:

10) Der Convectionswiderstand ist in starkem Grade verkleinert, wenn auch nur an einer Electrode eine hohe Temperatur herrscht. Uebrigens wirkt in dieser Richtung die Heizung der Anode entschieden mehr ein, und noch wirkamer erweist sich die gleichzeitige Erhitzung beider Electroden.

11) Die Ladungsquantitäten fallen grösser aus, wenn die Kathode erhitzt wird. Namentlich macht sich das bei den ersten Erhitzungen nach langer Kältepause bemerkbar. Während die an einem Beobachtungstage zuerst an der Anode vorgenommene Erhitzung überhaupt nur eine verhältnissmässig geringe Verstärkung der Ladung bewirkt, erhält man beim ersten Erhitzen der Kathode sofort äusserst kräftige Mehrwirkungen. In den späteren Stadien der einzelnen Versuchsreihen, bei wiederholtem Erhitzen abwechselnd an der einen und andern Electrode, sind die Unterschiede beider Electroden in dieser Beziehung nicht mehr so bedeutend.

12) Mit der Mehrwirkung der geheizten Kathode namentlich zu Anfang einer Versuchsreihe ist daselbst gleichzeitig

1) Vorher beide Becher sehr lange Zeit kalt gehalten.

eine geringe Verlangsamung der Entladungsströme verbunden gegenüber der Heizung der Anode. In den späteren Stadien der Versuchsreihen ist das zum Theil kaum mehr zu erkennen.

13) Das in Nr. 11 Bemerkte hat sich bei der stärksten angewandten electromotorischen Kraft von 0,88 Volts nicht mehr beobachten lassen (vgl. das oben über den Einfluss der electromotorischen Kraft bereits Gesagte).

14) Im Zusammenhange mit dem in Nr. 11 Bemerkten ist in solchen Fällen, wo die Unterschiede der Ladungsquantitäten für geheizte Anode oder Kathode gross sind, die Ladungsquantität bei gleichzeitiger Heizung beider Electroden der für blosse Heizung der Kathode gewonnenen Quantität nahegelegen. Sind die Unterschiede für beide Electroden geringer, so fällt die Quantität für gleichzeitige Heizung beider Electroden entschieden grösser aus.

Um das Wichtigste von den nunmehr gewonnenen Resultaten weiter zu erklären, so wäre zunächst eine reichlichere Convectionsströmung hauptsächlich dadurch bedingt, dass von den Electroden aus eine leichtere Gascirculation infolge von Erhitzung ermöglicht wird. Dabei kommt hervorragend diejenige Electrode in Betracht, an welcher in bevorzugter Weise eine Gasansammlung, resp. eine Gasabsorption herrscht. Das ist in den vorliegenden Versuchen, bei denen der aus der Luft entlehnte und besonders von den Electroden absorbierte Sauerstoff das entscheidende Gas bildet, an der Anode der Fall, wohin während jeder Versuchsreihe die Convectionsströmung selbst den überhaupt vorhandenen Sauerstoff zu drängen sucht. Kann der dort angesammelte Sauerstoff infolge der Erhitzung sich leichter wieder durch die Flüssigkeit und zur andern Electrode verbreiten, so ist eben wieder neue Convectionsströmung ermöglicht.

Auf der andern Seite wird eine reichlichere Ladungsquantität besonders durch Erhitzen der Kathode gewonnen. Nun wurde schon in Nr. 3 die gesteigerte Beweglichkeit der electrolytischen Moleküle bei höherer Temperatur überhaupt als ein Erklärungsgrund für die grösseren Ladungen hergehoben. Die an den Electroden sich ansammelnden Electricitätsmengen sind dann eben leichter im Stande, die Orienta-

tirung der Moleküle auszuführen, und erhöht sich somit die Capacität der Zelle. Das würde also jetzt dahin zu präzisieren sein, dass die Orientirung der Moleküle am kräftigsten von der Kathode, d. h. von der mehr gasfreien Electrode, ausgeht, und das ist ja durchaus begreiflich, da hier die geladenen Metallflächentheilchen unmittelbarer den flüssigen Molekülen anliegen. Dass dann weiter der Unterschied zwischen geheizter Anode oder Kathode in dieser Richtung weniger gross sich zeigt, wenn öfters abwechselnd die beiden Electroden erhitzt sind, dürfte seinen Grund in einer alsdann überhaupt eingetretenen Änderung in der Situation der Moleküle haben, wie ja auch z. B. die Molecularmagnete eines Eisenkörpers nach einer stärkern Bewegung überhaupt eine Zeitlang in jeder Weise leichter beweglich bleiben.

Der hier besprochene Erklärungsgrund für die durch höhere Temperatur gesteigerten Ladungsmengen ist übrigens wohl nicht der einzige. Offenbar wirkt auch das reichlichere Heraustreten der absorbirten Gase aus den Electroden mit, welches zugleich eine lebhaftere Convectionsströmung ermöglicht. Dadurch ist neben der blossen electricischen aus der Ladung der Electroden hervorgehenden Kraft noch eine weitere für die Richtung der electrolytischen Moleküle gegeben, und letztere werden deshalb, ganz abgesehen von ihrer eigenen leichtern Beweglichkeit, schon durch geringere electrische Potentialdifferenzen mehr gerichtet werden können. Aus diesem Grunde würde auch eine Berechnung der Distanz der electrolytischen Moleküle aus den Ladungserscheinungen in der Weise, wie ich sie in vorangehenden Aufsätzen¹⁾ geführt habe, nur für möglichstes Fehlen der electrolytischen Convection (wie es damals stets vorlag) zu richtigen Resultaten führen. Und in der That zeigen auch nur diejenigen Versuche der gegenwärtigen Arbeit, welche sehr grosse Convectionswiderstände (bei tieferer Temperatur) enthalten, in dieser Beziehung eine hinreichende Uebereinstimmung namentlich mit den genauesten Versuchen des letzten der citirten Aufsätze.

1) Herwig, Wied. Ann. 4. p. 465. 1878 u. 6. p. 328. 1879.

Wenn das über die Rolle der einzelnen Electroden in den vorstehenden Erklärungen Gesagte richtig ist, so müsste man diese Rolle umkehren können, falls man als das wesentlich betheiligte Gas statt des Sauerstoffes den Wasserstoff einführt. Daraufhin habe ich endlich noch einige Versuche, die sich unmittelbar den Versuchen von Nr. 91 bis 140 anschliessen, ausgeführt, nachdem ich beide Electroden vorher durch kräftige Wasserstoffentwicklung an ihnen in einer andern Zersetzungszelle mit Wasserstoff beladen hatte und zwar beide möglichst gleichmässig. Die Resultate sind in den folgenden beiden Tabellen enthalten.

Tabelle XVIII.

Nr.	E in Volts	W in Ohmads	in Mikrowebers				$\frac{15}{100} \int_0^t i \cdot dt$	F in qcm	θ in Cels. an der	
			$\int_0^{15 \text{ sec}} i \cdot dt$	$\int_0^{60 \text{ sec}} i \cdot dt$	$(cQ)_0^{15 \text{ sec}}$	$(cQ)_0^{60 \text{ sec}}$			Anode	Kathode
			15 sec	60 sec	15 sec	15 sec				
141	0,496	153 500	244	319	274	359	43%	17,6	20°	20°
142	"	73 800	239	389	301	490	38	17,3	20	76
143	"	65 900	215	308	278	397	41	17,0	75	26
144	"	89 800	233	302	282	366	44	16,7	27	76
145	"	101 300	235	329	280	391	42	16,4	74	25
146	"	95 500	226	276	271	331	45	16,1	26	76
147	"	99 400	232	307	277	366	43	15,8	76	27
148	"	368 800	213	209	224	220	50	15,6	24	24

Tabelle XIX.

149	0,524	286 000	247	256	264	273	49	15,2	19	19
150	"	91 000	249	341	302	413	42	15,0	19	74
151	"	95 000	243	312	292	375	44	14,7	75	25
152	"	111 000	245	298	287	349	45	14,4	23	75
153	"	109 000	246	311	289	365	44	14,2	76	25
154	"	101 000	236	269	281	320	47	13,9	26	76
155	"	111 000	246	309	288	362	44	13,6	75	27
156	"	300 000	238	223	253	237	52	13,5	22	22

Die vorhin ausgesprochene Vermuthung zeigt sich durch diese Tabellen im wesentlichen bestätigt. Zu Anfang einer jeden der beiden Beobachtungsreihen ist jedoch eine Störung des später deutlich hervortretenden Verhaltens vorhanden, die offenbar dadurch bedingt ist, dass sich über der Wasserstoffabsorption noch eine geringe Sauerstoffabsorption ausgebildet hat. Das ist begreiflich, da zwischen der Beladung

der Platten mit Wasserstoff und dem Beginn der Versuche immerhin eine gewisse Zeit verstrich, und somit die Aufnahme der winzigen Quantität Sauerstoff, um welche es sich hier handelt, aus der Luft (direct und indirect durch die Flüssigkeit) leicht möglich war. Es wird überhaupt schwer halten, die Gegenwart des Sauerstoffes bei solchen Versuchen ganz zu vermeiden.

Nachdem so ein ganz systematisches Verhalten der einzelnen Electroden gegen Erhitzung nachgewiesen und in den wesentlichsten Punkten erklärt war, fragte es sich noch, wie sich diese Verhältnisse zu den thermoelectricischen Erregungen stellen, die man zwischen warmem und kaltem Platin in verdünnter Schwefelsäure vielfach angenommen hat.¹⁾ Ich habe daraufhin einige Versuche angestellt, einmal mit den noch mit Wasserstoff beladenen Platten des bisher benutzten Apparates, dann mit dem oben beiläufig erwähnten fünffach gebogenen Glasrohr mit verdünnter Schwefelsäure, dessen Platinbleche ausschliesslich eine starke Sauerstoffabsorption besessen. Für beide Fälle wurde einfach der ohne sonstige electromotorische Kraft genommene Schliessungsweg über das Spiegelgalvanometer weggeführt und allenfallsige Ströme bei einseitiger Erhitzung des einen oder andern Platinbleches beobachtet. Die geringfügigen überhaupt beobachteten Strömungen verliefen nun stets parallel den reichlicheren Convectionsströmen, wie sie durch die Tabellen XIII bis XIX näher charakterisiert sind. Bei Sauerstoffabsorption ging nämlich die Strömung in der Flüssigkeit vom warmen Platin zum kalten (den gewöhnlichen Angaben, die sich offenbar auch auf Sauerstoffabsorption beziehen, gemäss), bei Wasserstoffabsorption umgekehrt; ebenso verlaufen aber nach den Tabellen jedesmal die stärkeren Convectionsströme. Hierin dürfte einmal eine interessante Ergänzung der älteren Versuche über diesen Gegenstand gegeben sein, dann aber geht daraus hervor, dass diese ganzen Verhältnisse schon in den Convectionsströmen angerechnet sind. Man hat sich dem Vorstehenden nach diese thermoelectricischen Erregungen da-

1) Vgl. Wied. Galv. (2) 1. § 639 ff.

durch entstanden zu denken, dass durch die einseitige Elektrodenerhitzung an dieser Stelle die Absorptionsgase mehr herausgetrieben werden und alsdann wiederum ein Ausgleich angestrebt wird.

Die in der gegenwärtigen Arbeit gewonnenen Resultate, welche sich zunächst auf schwache, zum definitiven Zersetzen nicht ausreichende Potentialdifferenzen beziehen, dürften übrigens auch bei starken zersetzenden Kräften mit in Betracht kommen, obschon dort natürlich noch weitere Gesichtspunkte hinzutreten.

Ich darf diese Gelegenheit wohl benutzen, um einige Einwände, die jüngst von zwei Seiten gegen meine Arbeiten über die Flüssigkeitscondensatoren erhoben sind, kurz zu besprechen.

Einmal erklärt Herr F. Exner¹⁾ einfach, dass die Condensatortheorie, vertreten durch Varley, Colley, Herwig, gewiss falsch sei, und dass er auch nicht wisse, wie man sich dabei die Herstellung eines neuen statischen Gleichgewichtes denken solle. Darauf wäre nun eigentlich nicht viel zu erwidern, indessen kommt an einer fröhern Stelle derselben Abhandlung²⁾ die Entwicklung einer Ansicht vor, von welcher ich glaube annehmen zu dürfen, dass sie auch für das vorstehende Urtheil des Hrn. Exner massgebend war; und hieran lässt sich sehr wohl eine Discussion anknüpfen. Nach dieser Ansicht soll, wenn etwa ein Daniell auf ein Platin-Wasser-Voltameter wirkt, um nicht mit dem Faraday'schen Gesetz und mit dem Prinzip von der Erhaltung der Energie zu collidiren, anfangs in dem Daniell eine viel grössere Stromintensität herrschen, als in dem Voltameter. Dieser Gedanke, auf die von mir an den Flüssigkeitszellen beobachteten Erscheinungen, d. h. auf Zeiträume von stets sehr messbarer, meistens sogar langer Dauer angewandt, würde jedoch in einem eigenthümlichen Widerspruche mit leicht zu beobachtenden Thatsachen stehen. Schon vor längerer Zeit hatte ich gelegentlich einen einfachen und, wie mir schien, von

1) F. Exner, Wied. Ann. 6. p. 383. 1879.

2) l. c. p. 375.

jeder Auffassung aus im Resultate fast selbstverständlichen Versuch ausgeführt, der hier herangezogen werden möge. Bei demselben waren die Schliessungsdrähte von einem Daniell der Reihe nach von dem einen Ende eines Doppelausschalters über das eine Windungssystem eines sehr empfindlichen Differentialspiegelgalvanometers, dann über eine Platin-Wasserzelle, dann über das zweite Windungssystem des Galvanometers in entgegengesetztem Sinne, dann über eine zweite Platin-Wasserzelle zurück an das andere Ende des Ausschalters geführt. Wenn das Differentialgalvanometer zuvor ganz genau eingestellt war, so ergab weder der dauernde, noch ein möglichst momentaner Schluss des Ausschalters die geringste Bewegung an seinem Magnet. Aus der Empfindlichkeit des Apparates konnte geschlossen werden, dass für nur 0,1 Secunde Strömungsdauer die Stromquantitäten in dem dem einen Pol des Daniell anliegenden Drahttheil und in dem von beiden Platin-Wasserzellen eingeschlossenen Drahttheil sicherlich nicht um 1 Procent voneinander differirten. Folglich kann die oben erwähnte Ansicht durchaus nicht zur Erklärung meiner Beobachtungen, resp. aller sonstigen hier einschlagenden Versuche dienen.

Von grösserem Gewichte sind die Einwände des Hrn. Colley¹⁾, obschon ich auch durch diese mich nicht veranlasst sehen kann, die von mir ausgesprochenen Ansichten über die Condensatorwirkung der Flüssigkeitszellen zu ändern. Hrn. Colley's Abhandlung in diesen Annalen ist eine Uebersetzung (mit Kürzungen) eines russischen Aufsatzes, von dem ich durch die Güte des Hrn. Colley schon gegen Ende des Jahres 1878 einen Abdruck erhielt, der mir aber leider bei meiner Unkenntniss der russischen Sprache völlig unverständlich blieb. Sonst hätte ich manche Bemerkung über diesen Gegenstand schon in meine letzte diesbezügliche Mittheilung²⁾, die damals nahezu vollendet vorlag, aufnehmen können, da in derselben gerade einige einschlägige Punkte weiter verfolgt wurden. Gegenwärtig will ich nur das Aller-

1) Colley, Wied. Ann. 7. p. 206. 1879.

2) Herwig, Wied. Ann. 6. p. 305. 1879.

wichtigste von den Einwänden des Herrn Colley hervorheben und anderes, was sich schon durch die Angaben meiner letzten Mittheilung erledigt, nicht näher erörtern.

Herr Colley steht in der Hauptsache mit mir auf demselben Standpunkte, indem er eine Ansammlung der durch geringe Potentialdifferenzen getriebenen Electricitäten an den Electroden annimmt. Die wichtigsten Differenzen seiner Auffassung gegenüber der meinigen sind, dass er

1) die Flüssigkeitszelle unterhalb der Zersetzungspotentialdifferenz als ein System von zwei Condensatoren, wie er sich ausdrückt, betrachtet, während ich nur einen Condensator annähme, und dass er

2) die Capacität des Condensatorsystems für constant hält.

In Bezug auf den ersten Theil ist, glaube ich, die Differenz zwischen uns in manchen Stücken nur eine Differenz in der Ausdrucksweise. In einigen unmittelbar auf das Gebiet des Thatsächlichen übergreifenden Punkten muss ich dagegen auch hier Hrn. Colley entschieden widersprechen. Zunächst möchte ich es betonen, dass das, was ich die Drehung der electrolytischen Moleküle genannt habe, nicht nothwendig in dem buchstäblich engsten Sinne genommen zu werden braucht¹⁾, als wenn je 2 Jonen stets unzertrennlich fest dabei verbunden wären. Es können vielmehr bei der kinetischen Auffassungsweise, die wir heutigen Tages auf alle diese Verhältnisse anzuwenden gewohnt sind, auch dort die mannichfältigsten Austauschungen stattfinden; aber es kommen dabei stets wieder gewisse Zusammenhänge der Jonen heraus, und darf namentlich kein einseitiges Hervortreten (Freiwerden) der einzelnen Jonen angenommen werden. Denn das würde eine wirkliche Zersetzung bedeuten, die in dem hier in Rede stehenden Falle nach dem Prinzip von der Erhaltung der Energie unmöglich ist. Die Orientirung nun der mittleren Zusammenhänge zwischen den Jonen so, dass immer das eine Jon mehr nach der einen Electrode zu gerichtet ist, und das andere nach der andern,

1) Vgl. auch meine Bemerkung l. c. p. 824.

hervor.
n meiner
auf dem-
er durch
äten an
en seiner
gspoten-
ren, wie
en Con-
ir con-
ich, die
ne Diffe-
auf das
muss ich
prechen.
ich die
e, nicht
ommen
unzer-
vielmehr
n Tages
l, auch
on; aber
age der
Hervor-
en wer-
deutet,
Princip
Orien-
en den
r einen
andern,

habe ich kurz die Drehung der ganzen Moleküle genannt. Es ist durch diese Bezeichnungsweise also eigentlich nichts weiteres präjudicirt in Betreff der allgemeinen kinetischen Verhältnisse des Electrolyten.

Herr Colley legt auf diese Verhältnisse einen speciellen Werth und will den Electrolyten als Leiter bei den Ladungen des Condensatorsystems functioniren lassen, woraus dann seine Vorstellung von zwei Condensatoren entsteht. Wenn er die electrischen Verschiebungen, die bei den genannten Austauschungen (resp. bei den von mir so genannten Drehungen) stattfinden, als Leitung bezeichnen will, so ist dagegen, ganz allgemein genommen, wohl kaum etwas einzuwenden. Anders stellt sich aber die Sache, wenn diese Leitung als gleichwerthig mit einer metallischen Leitung angesehen wird, wie es Hr. Colley im wesentlichen thut. Eine solche Auffassung steht im Widerspruch mit bestimmten von mir beobachteten Thatsachen, und dürfte es sich gerade deshalb empfehlen, das Wort „Leitung“ doch lieber zu vermeiden. Einmal ist nämlich der Verlauf der Ladungs- und Entladungsströme ein verschiedener, je nachdem bei sonst gleichen Verhältnissen der Flüssigkeitswiderstand der Zelle (im gewöhnlichen Sinne bei zersetzenden Strömen bestimmt gedacht) einen grössern oder kleinern Bruchtheil des constant bleibenden Gesammtwiderstandes darstellt. Das muss ich den Angaben¹⁾ des Hrn. Colley gegenüber entschieden aufrecht erhalten und glaube durch meine vielseitigen Versuche, die meistens den ganzen Verlauf der Strömungen umfassten, dazu berechtigt zu sein. Unter gewissen Umständen können allerdings namentlich erste Ablenkungen des Galvanometers kaum unterschieden ausfallen, während doch der gesamte Strömungsverlauf sich wesentlich verschieden herausstellt (man vergleiche darüber auch manchen Fall in den Tabellen der vorliegenden Arbeit). Was Herr Colley in dieser Richtung beobachtet hat, kann darum ganz richtig sein, es entscheidet alsdann aber meinen Versuchen gegenüber nicht. Nach diesen ist stets der Gesammtverlauf ein

1) l. p. 228.

schnellerer, wenn der Flüssigkeitswiderstand (im gewöhnlichen Sinne) einen grössern Bruchtheil des Gesammtwiderstandes ausmacht.

Noch entscheidender sind ferner meine Versuche über die Wärmeproductionen in den Flüssigkeitszellen bei der Ladung und Entladung, worauf ich in diesem Sinne gleich ein besonderes Gewicht gelegt habe.¹⁾ Diese Wärmeproductionen laufen absolut nicht parallel den gleichzeitigen Wärmeproductionen in den Drahttheilen der Schliessung, und ist damit eine Gleichwerthigkeit der Strömung in den Drähten und in der Flüssigkeit völlig ausgeschlossen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass auch die von Hrn. Colley erwähnten Erwärmungen des Glases eines gewöhnlichen Condensators, welche vor längerer Zeit Herr W. Siemens beobachtet hat²⁾, von letzterem als nur durch Molecularbewegung im Isolator erklärbar angesehen wurden. Ganz ähnlich habe ich die Sache bei den Flüssigkeitscondensatoren aufgefasst und speciell noch durch eine vorausgeschickte Arbeit³⁾ über die Wärmeproduction durch Drehen von Molecularmagneten einen Analogiefall aus einem andern Gebiete dazu hergeholt. Wenn Herr Colley durch eine Rechnung zu dem Resultate kommt, dass jede Erwärmung des Electrolyten, wie ich sie beobachtet habe, denselben als einen Leiter (in oben erörtertem Sinne) charakterisire, so ist dagegen zu sagen, dass seine Rechnung speciell auf den Electrolyten nicht passt. Die Verhältnisse sind, was ja Hrn. Colley nach seiner ganzen Darlegung ebenso bekannt ist, wie mir, in diesem Falle so complicirt, dass sie überhaupt nicht durch allgemeine Formeln präcise wiedergegeben werden können. Gewisse Grössen sind in den meisten Formeln des Hrn. Colley und ebenso bei mir, wie ich nun oft genug hervorgehoben habe, vorläufig als constante behandelt, die in Wirklichkeit variabel sind, und zwar derart, dass ihre Variabilität noch nicht allgemein aus-

1) *Herwig*, Wied. Ann. **4**. p. 212. 1878.

2) *W. Siemens*, Pogg. Ann. **125**. p. 197. 1865. Vgl. auch *Wüllner*, Wied. Ann. **1**. p. 390. 1877.

3) *Herwig*, Wied. Ann. **4**. p. 177. 1878.

gewöhnlich
amtwider-
drückbar ist. In solchen Fällen ist es daher richtiger, Entscheidungen von den Experimenten herzunehmen und nicht von unzureichenden Rechnungen. Das gilt auch noch von anderen Stellen des Colley'schen Aufsatzes.

Der zweite Theil der oben angegebenen wesentlichsten Ausstellungen des Hrn. Colley betrifft die von mir vorausgesetzte Variabilität der Condensatorcapacität während einer einzelnen Ladung und Entladung. Herr Colley setzt diese Capacität constant und schiebt alles, was ich durch die Variabilität derselben zu erklären suchte, auf eine grosse Variabilität des von mir eingeführten Convectionswiderstandes. Diesen Convectionswiderstand selbst habe ich nur mit Einschränkungen als angenähert constanten Werth für den einzelnen Ladungsfall behandelt. Dass man ihn auch viel stärker veränderlich erhalten kann, wenn man die von mir bei mehreren Gelegenheiten erwähnten Vorsichtsmassregeln nicht anwendet, oder wenn man mit grösseren electro-motorischen Kräften operirt, habe ich hinreichend hervorgehoben. Aber daneben oder vielmehr darüber muss eine weit bedeutungsvollere, stets in ganz charakteristischer Art vorhandene Veränderlichkeit der Capacität nach meinen Versuchen nothwendig angenommen werden. Eine ganze Reihe von Erscheinungen ist nur hierdurch und durchaus nicht durch eine blosse Veränderlichkeit des Convectionswiderstandes erklärbar. Um nicht schon früher in dieser Richtung Ausgeführtes zu wiederholen, will ich jetzt nur noch daran erinnern, dass ich in meiner letzten Arbeit¹⁾ für den Anfang der Ladung constant bleibende Stromstärken gefunden habe. Das ist, wie eine leichte Ueberlegung lehrt, unmöglich durch eine Veränderlichkeit des Convectionswiderstandes zu erklären, während ich dort eine ungezwungene Erklärung vermittelst der Veränderlichkeit der Condensatorcapacität geben konnte.

Ferner stimmen die Gesammtwerthe der Ladungen, wie ich sie in den beiden letzten Arbeiten (deren erste²⁾ schon

1) l. c. p. 316.

2) Herwig, Wied. Ann. 4. p. 465. 1878.

von Hrn. Colley citirt wird) unter Voraussetzung einer constanten Convectionswiderstandes fand, hinreichend nahe mit denjenigen Werthen, die Herr Colley selbst bei kleinen Schliessungswiderständen und deshalb sehr schnelltem Verlauf der Strömungen aus den ersten Ausschlägen eines Galvanometers und eines Dynamometers berechnete. Um so eigenthümlicher klingt aus Hrn. Colley's Munde der Satz: „Er (Herwig) bestimmte die Capacität, indem er die Messung einer Grösse vornahm, welche von der Capacität unabhängig war.“ Dass übrigens aus diesen Gesammtwerthen der Ladung eine mit den sonstigen Bestimmungen nahe zusammenfallende Schätzung für die Distanz der electrolytischen Moleküle nach meinen Anschauungen über die Wirkung des Flüssigkeitscondensators sich unmittelbar ableiten lässt, möge wiederholt zur Stützung dieser Anschauungen hervorgehoben werden (vgl. das oben über den ersten Theil der Colley'schen Einwürfe Bemerkte).

Ich glaube in dem Vorstehenden die wichtigsten Differenzpunkte zwischen Herrn Colley und mir besprochen zu haben, indem ich manches anderes (auch aus den einzelnen Versuchen des Hrn. Colley) schon durch meine früheren Arbeiten für erledigt halten konnte. Hoffentlich wird diese Discussion einigermassen dazu dienen können, um zwischen unseren beiderseitigen Anschauungen auch im einzelnen diejenige Annäherung anzubahnen, welche bei der glücklicherweise schon vorhandenen Uebereinstimmung in der Hauptsache so sehr wünschenswerth wäre.

Darmstadt, den 31. Juli 1880.

VI. Ueber die Arten der electrischen Entladung in Gasen; von O. Lehmann.

Erreicht das Gefälle des electrischen Potentials in einem dielectrischen Medium eine bestimmte Grenze, so tritt plötzlich Entladung ein, begleitet von einer momentanen oder

dauernden Durchbrechung des Dielectricums.¹⁾ Der mögliche Grenzwerth des Potentialgefälles ist verschieden nach der Natur des Mediums, z. B. grösser für Gas als Luft, grösser für dichte als dünne Luft, grösser für Sauerstoff als Wasserstoff.²⁾

Ist einmal eine Durchbrechung des Dielectricums erfolgt und somit ein von verdünntem; heissem Gase gefüllter Canal gebildet, so genügt ein geringerer Potentialunterschied zur Unterhaltung des Stromes³⁾ und falls die zur Offenhaltung des Funkencanals genügende Menge Electricität nachströmt, bildet sich eine continuirliche Entladung durch das Dielectricum, der galvanische Lichtbogen.

Wie sehr die Leitungsfähigkeit des Gases im Funkenkanal erhöht ist, lehrt die von Hittorf⁴⁾ beobachtete That-sache, dass durch die von der Entladung durchbrochene Gas-säule eines Geissler'schen Rohres der Strom weniger galvanischer Elemente passiren kann. Durch einfache mechanische Verdünnung und Erhitzung lässt sich nach den bis jetzt vor-liegenden Experimenten ein solcher Zustand des Gases nicht erreichen, es liegt also die Vermuthung nahe, dass die Ent-ladung durch Gase neben der Verdünnung zugleich eine Aenderung in deren molecularer Constitution, eine Art Dis-sociation hervorrufe. Eine solche Wirkung wird fernerhin auch angedeutet durch die Erscheinung, dass die electrische Entladung Produkte hervorbringen kann (z. B. Ozon), welche durch Verdünnung und rasche Abkühlung nach star-kem Erhitzen nicht erhalten werden können, und zudem noch bei Temperaturen, die die gewöhnliche nur unbeträchtlich übersteigen.⁵⁾

Für den Verfasser war diese Frage von um so grösserem Interesse, als er sich bereits mehrfach mit den verschiedenen Zuständen der Körper beschäftigt hatte.⁶⁾

1) G. Wiedemann u. R. Rühlmann, K. Sächs. Ber. 1871, 20. Oct.

2) Dieselben l. e.; u. Röntgen, Gött. Nachr. p. 390. 1878.

3) Varley, Proc. Roy. Soc. **19**, p. 236. 1871.

4) Hittorf, Wied. Ann. **7**. p. 614. 1879.

5) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10**, p. 202. 1880.

6) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. **1**, (2) p. 97. **1**, (1) p. 44. 1877. **4**, (6) p. 609. 1880. — Progr. d. Mittelsch. in Mühlhausen i. E. 1877.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist zunächst nur der, die verschiedenen möglichen Arten der Entladung in Gasen festzustellen, eine folgende verfolgt das weitere Ziel, zu untersuchen, welche Ursachen die beobachteten Verschiedenheiten hervorbringen können.

Schon seit den ersten Versuchen über Electricität unterschied man drei Arten electrischer Entladung: Glimmen, Büschel und Funken.¹⁾ Faraday fügte diesen eine vierte hinzu, die er als dunkle bezeichnete, wegen des zwischen dem positiven und negativen Theil auftretenden dunklen Raumes. Da schon wiederholt Anstoss an diesem Ausdrucke genommen wurde, insofern dunkle Räume auch bei anderen Entladungsarten auftreten, und Faraday selbst sich sehr häufig des Wortes „Lichtstreif“ zur Bezeichnung des positiven Theiles dieser Entladung bedient, so wird dieselbe im Folgenden als „Streifenentladung“ aufgeführt.

Im Laufe der Zeit wuchs nun allmählich das Beobachtungsmaterial immer mehr an, bald schien die Zahl der Entladungsarten zu wachsen, bald wieder schienen Uebergänge zwischen den einzelnen Formen zu existiren, sodass eine Sichtung dieser Thatsachen nicht unwillkommen sein dürfte.

Es ist noch hinzuzufügen, dass bei der Untersuchung namentlich auch die Entladung in mikroskopischen Electrodendistanzen, d. h. solchen von 1—0,01 mm berücksichtigt wurde, worüber bis jetzt nur vereinzelte Beobachtungen vorlagen.²⁾

1. Glimmentladung. — Bei beträchtlicher Distanz der gewöhnlichen kugelförmigen Electroden einer Influenzmaschine zeigt sich auf der positiven Kugel eine schwache, bläuliche, nebelartige Lichtmasse, welche die vordere Hälfte der Kugel bedeckt; auf der negativen erscheinen gleichzeitig

1) Streng gesondert von Hansen cf. Riess, **2.** p. 141.

2) Neef, Pogg. Ann. **66.** p. 414. 1845; Matteucci, Compt. rend. **29.** p. 263. 1849; Dufour, Arch. d. sc. phys. **28.** p. 147. 1867; Du Moncel, Compt. rend. **49.** p. 40. 1859; Fabbri, Arch. de sc. phys. **2.** p. 58. 1858; Paalzow, Berl. Monatsber. p. 880. 1861; Warren de la Rue u. H. W. Müller, Compt. rend. **85.** p. 792. 1877.

entweder ein einzelner oder gewöhnlich nebeneinander mehrere kleine röthliche Lichtpinsel (Taf. VI Fig. 1). Man könnte denken, dass diese beiden Lichtphänomene voneinander ganz unabhängige Entladungen der positiven und negativen Electricität seien; dem ist indess nicht so, denn sie stehen in auffallender Beziehung zueinander.¹⁾ Ist nämlich der negative Pinsel etwas ausserhalb der Axe beider Kugeln, so beobachtet man auch beim positiven Glimmen eine Abweichung nach derselben Richtung; dreht man dann die negative Electrode um ihre Axe, so wandert das positive Glimmen mit, gleichsam als ob es durch unsichtbare Fäden damit verknüpft wäre. Hält man zwischen die Electroden einen beliebigen fremden Körper, so entsteht auf dem positiven Glimmen ein Schatten²⁾ desselben, ungefähr entsprechend den Vertheilungslinien (Taf. VI Fig. 2). Bei grosser Nähe der negativen Electrode zeigt sich auch auf der positiven ein dem negativen entsprechender leuchtender Punkt oder Stiel oder mehrere, falls mehrere negative Lichtpinsel vorhanden sind (Taf. VI Fig. 3). In der Nähe eines solchen Punktes verschwindet das Glimmen fast ganz, gerade als ob es sich zu der punktförmigen Lichterscheinung verdichtet hätte. Setzt man dicht vor die negative Electrode eine grosse runde Ebonitscheibe, so scheint der Schatten auszubleiben, er wird indess sofort wieder bemerkbar, wenn diese Scheibe excentrisch gestellt wird. Das positive Glimmen ist ganz ruhig, von keinem Geräusche begleitet³⁾, dagegen stets von einem sehr fühlbaren Winde, durch dessen Unterstützung es nach Faraday befördert werden soll. Diese Beobachtung stimmt nicht gut mit den meinen überein, welchen zufolge die Glimmentladung gerade die für Luftströmungen unempfindlichste ist. Man beobachtet allerdings ein theilweises Erlöschen des Glimmlichtes, wenn man denselben entgegenbläst, eine vollständige Entwicklung,

1) cfr. Wright, Sill. Journ. (2) **49**. p. 381—384. 1845; Varley, Proc. Roy. Soc. **19**. p. 236. 1871; (Feddersen, Pogg. Ann. Jubelbd. 1874.

2) Hierher gehört auch die Beobachtung von M. Busch, Gartenlaube 1877. p. 669.

3) Faraday, Experimentaluntersuch. 1535—1538.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XI.

wenn der Luftstrom von der entgegengesetzten Seite ausgeht, allein dieses Erlöschen ist nichts anderes, als der bereits erwähnte Schatten des blasenden Instrumentes, der ebenso zustande kommt, wenn der Luftstrom ganz unterbrochen wird.

Wurden die Electroden der Influenzmaschine durch andere ersetzt, und zwar die positiven durch eine Kugel, die negativen durch eine Spitz, beide aus einem Gemenge von Graphit und Wachs gefertigt, so bildete die Glimmentladung fast die einzige Entladungsart, wenigstens wurde sie noch auf Distanzen von 2 mm erhalten. Je geringer dabei der Zwischenraum war, um so grösser wurde die Dicke des Glimmlichtes (Taf. VI Fig. 4a), und bei den geringsten Distanzen schien dieses ganz mit dem negativen Pinsel zusammenzuhängen (Taf. VI Fig. 4b). Sehr gut wurde ferner diese Entladungserscheinung erhalten, als einer kleinen positiven Kugel eine feine positive Spitz aus Metall gegenübergestellt wurde. Auch an einer positiven Nadel kann das Glimmen erhalten werden, es erscheint dann als ein kleiner leuchtender Punkt an der Spitz (Taf. IV Fig. 5). Hält man vor diese eine Glasplatte, so überzieht sich die ganze Oberfläche der Nadel mit Glimmen. Endlich kann selbst bei mikroskopisch kleinen Distanzen die Glimmentladung auftreten, wenn man dafür sorgt, dass die negative Electricität die vorherrschende wird. Zur Beobachtung wurden zwei feine Platindrähte in Glaskröpfchen eingekittet und diese in sehr geringer Distanz einander gegenüber auf dem Objecttisch eines 100fach vergrössernden Mikroskops befestigt. Es zeigte sich an der positiven Electrode das gewöhnliche diffuse Glimmlicht, der negative Lichtpinsel aber erwies sich nicht, wie er dem unbewaffneten Auge erschien, als homogen, sondern bestand aus einem kleinen Häufchen sehr hellen bläulichen Glimmlichtes, welches durch einen scharfbegrenzten dunklen Raum von dem etwas mehr röthlichen eigentlichen Lichtpinsel getrennt war (Taf. IV Fig. 6). Dass diese Intermittenzzelle auch bei dem gewöhnlichen makroskopischen Lichtpinsel vorhanden ist, lässt sich leicht erkennen, wenn man die Entladung im electrischen Ei hervorruft und all-

mählich die Luft verdünnt. Glimmlicht und Lichtpinsel wachsen dabei in ihren Dimensionen, und die fragliche dunkle Stelle wird ohne Vergrösserungsglas deutlich sichtbar. Verdünnt man die Luft bei der Entladung in mikroskopischer Electrodendistanz, so zeigt sich namentlich eine wesentliche Verbreiterung des negativen Lichtpinsels. In einem grossen Geissler'schen Rohr von 1 m Länge liess sich etwas Aehnliches nur schwierig erhalten, und zwar nur bei Anwendung sehr geringer Electricitätsmengen, da sonst eine der anderen Entladungsarten eintrat. Die positive Electrode war hierbei mit schwachem Glimmlicht bedeckt, dann folgte ein grosser dunkler Raum in der kugelförmigen Erweiterung der Röhre, und erst der engere Theil des Rohres war wieder mit Licht erfüllt, das sich fast bis zu der von Glimmlicht umhüllten negativen Electrode hinzog (Taf. VI Fig. 9).

Werfen wir zum Schlusse nochmals einen Rückblick über die sämmtlichen Fälle der Glimmentladung, so muss uns die eigenthümliche Distanz der positiven und negativen Seite auffallen. Während der Entladungsvorgang auf der erstern einfach, und, wie es der electrischen Dichtigkeit entspricht, über einen grossen Theil der Electrodenfläche verbreitet ist, ist die negative zusammengesetzt und geht nur von einer eng umgrenzten Stelle aus. Man könnte fragen: Ist bei der negativen Electricität eine der positiven ähnliche Entladungsweise überhaupt unmöglich?

Ich kann diese Frage nur unsicher beantworten. Einmal zwar trat ein solches Glimmen ganz deutlich unter gewöhnlichen Umständen an den gewöhnlichen kugelförmigen Electroden der Influenzmaschine auf, zum zweiten mal konnte ich indess dasselbe bis jetzt nicht wieder erhalten. Es hatte fast genau das Aussehen des positiven Glimmens (Taf. VI Fig. 7) unterschied sich aber von diesem durch seine geringere Helligkeit und namentlich seine weit grössere Dicke. Ferner zeigt sich eine gewisse Neigung zur Zergliederung in zahlreiche Lichtpinsel.

2. Büschelentladung. — Bei den gewöhnlichen kugelförmigen Electroden der Influenzmaschine beobachtet man hierbei an der negativen Electrode wieder den (oder die)

gleichen Lichtpinsel wie bei der Glimmentladung. Von der Oberfläche der positiven Electrode aber schießt ein kurzer kegelförmiger, heller Stiel aus und breitet sich in einem kleinen Abstand von der Kugel plötzlich in einen breiten Büschel von blassen Zweigen aus (Taf. VI Fig. 10), die in zitternder Bewegung zu sein scheinen und von einem knisternen Geräusche begleitet sind, wie es schon Faraday (Nr. 1426) beschrieben hat. Bei stärkerer Wirksamkeit der Maschine werden die Aeste länger, und der Ton erhöht sich.

Zwischen dem etwas mehr röhlich leuchtenden Stiel und dem eigentlichen Büschel zeigt sich immer eine, wenn auch nicht scharf begrenzte dunklere Stelle. Bläst man an verschiedenen Orten senkrecht zur Axe des Büschels, so wird diese Stelle am meisten abgelenkt, es ist also die heisste, denn die Ablenkung der Entladung durch Luftströme beruht, wie aus den bekannten Experimenten über Inductionsfunken hervorgeht, darauf, dass die Entladung am leichtesten durch die infolge der vorhergehenden Entladung erwärmt, nun aber etwas verschobene Lichtmasse hindurchgeht. Spitzt man die Electroden mehr und mehr zu, so werden die Büschel bei immer geringeren Distanzen erhalten, die Zahl ihrer Aeste vermehrt, ihre Länge vermindert sich, und die Form des Ganzen nähert sich bei grossen Distanzen immer mehr der halbkugelförmigen (Taf. VI Fig. 11), bei geringen der pinselartigen (Taf. VI Fig. 12). Eine wichtige Veränderung zeigt sich beim Stiel, welcher allmählich immer kleiner wird und bei Anwendung feiner Nadeln auf einen Punkt zusammenschrumpft, welcher so wenig zu unterscheiden ist von dem der Glimmentladung, dass sich beim Uebergehen der letzteren in Büschelentladung einfach ein kleiner Lichtbüschel daran anzusetzen scheint. Diese kleine Lichtfahne ist gegen Blasen so empfindlich, dass sie sich schon beim leisesten Luftzug dreht. Ueberhaupt ist der Einfluss eines Luftstroms auf einen Büschel um so grösser, je kleiner seine Dimensionen sind. Bei mikroskopisch kleinen Distanzen nimmt die Büschelentladung eine sehr eigenthümliche Form an, wie sie in Taf. VI Fig. 13 dargestellt ist. Der positive Büschel hat die Form eines Bäumchens, ist jedoch nicht in

Von der kurzen in einem breiten, die in Knistern-
Nr. 1426) Maschine
en Stiel e, wenn man an hels, so also die sich Luft- ten über dnung am entladung hindurch- r zu, so erhalten, liert sich, Distanzen (11), bei wichtige h immer auf einen unterschei en Ueber- a kleiner ne Licht- ch schon Einfuss e kleiner Distanzen che Form positive nicht in

Aeste zerspalten und sein Stiel, die Wurzel des Bäumchens, ist ein kurzer, hellleuchtender Kegel, der wieder durch eine etwas dunklere Stelle von dem eigentlichen Stamme getrennt ist. Der negative Lichtpinsel ist der gleiche wie der bei der Glimmentladung.

Verdünnung der Luft begünstigt, wie schon Faraday¹⁾ hervorhob, ausserordentlich, und bei Herstellung desselben in dem mir zu Gebote stehenden electrischen Ei von 20 cm Durchmesser erfüllten bereits bei einer Verdünnung auf 100 mm die Aeste desselben den ganzen Raum. Auch bei mikroskopischen Distanzen zeigte der positive Büschel eine beträchtliche Verlängerung (Taf. VI Fig. 14). Sein Ende war meist scharf begrenzt, und vor demselben zeigten sich zuweilen hellere und dunklere Schichten. Bei Verminderung der Distanz verschwand allmählich der eigentliche negative Pinsel ganz, während sein Glimmlicht an Intensität und Ausdehnung gewann. Der positive Büschel verkürzte sich ebenfalls, sodass stets zwischen ihm und dem negativen Glimmlicht ein dunkler Raum blieb. Bei äusserst geringen Distanzen endlich verschwand sein grösserer Theil gänzlich, und es blieb nur die Basis, das positive Glimmlicht. Beide Glimmlichter des positiven und negativen kamen zuletzt zur Berührung (Taf. VI Fig. 15a), und näherte man nun die Electroden noch mehr, so traten verschiedene Fälle ein, je nachdem die Electroden gleichgestaltet (Taf. VI Fig. 15b) oder die positive (Taf. VI Fig. 16a) oder die negative (Taf. VI Fig. 16b) zugespitzt war. Man kann das Verhalten wohl am besten so charakterisiren, dass das negative Glimmlicht das positive zurückdrängt, und zwar um so weiter, je mehr die positive Electrode zugespitzt ist.

Aehnlich der mikroskopischen Büschelentladung ist die in der sehr stark verdünnten Luft einer Geissler'schen Röhre. Wie Taf. VI Fig. 17 zeigt, welche sich auf eine Röhre von 14 cm Länge bezieht, besteht die auftretende Lichtmasse, wie jene, aus einem positiven Lichtstreifen und dem durch einen dunklen Raum davon getrennten halbkugelförmigen

1) Faraday, Experim. research. 1474.

blauen negativen Glimmlicht, welches die Spitze der Kathode umhüllt.

Es mag zum Schlusse noch eine sehr eigenthümliche Entladungsform hier Erwähnung finden, die ich indess ebense wie die negative Glimmentladung nur ein einziges mal beobachtete und deshalb nicht weiter untersuchen konnte. Es zeigten sich nämlich auf der kugelförmigen negativen Electrode zwei leuchtende Punkte, der eine Punkt auf der Oberfläche, der andere in einer Distanz von ca. 2 mm davon entfernt. Ganz von selbst gerieth dieser, anfänglich ruhige Doppelpunkt in sehr schnelle Rotation um die Axe der Electrode, sodass er den Eindruck von zwei leuchtenden Ringen hervorbrachte, ebenso wie zwei im Kreise geschwungene glühende Kohlen (Taf. VI Fig. 18).

3. Streifenentladung. — Nähert man die büschel-ausstrahlenden Electroden einer Influenzmaschine einander immer mehr, so treten plötzlich an der negativen Electrode an Stelle des Lichtpinsels blassere, längere, häufig auch verzweigte Lichtstreifen, welche sich mit den positiven zu vereinigen suchen und gewöhnlich auch nur durch einen etwas lichtschwächeren Raum von jenen getrennt sind (Taf. VI Fig. 19). Bei Annäherung oder Anwendung spitzer Electroden schrumpft die ganze Erscheinung auf einen einzigen Lichtstreifen zusammen, welcher die lichtschwächeren Stellen noch deutlich erkennen lässt (Taf. VI Fig. 20 und 21). Der positive Theil ist mehr röhlich, der andere mehr bläulich. Auch der positive ist wieder aus zwei Theilen zusammengesetzt, welche den Theilen des Büschels entsprechen, nämlich die Strecke bis *b*, dem Stiel und das übrige der Verzweigung. Änderung der Distanz hat wenig Einfluss.

Interessant ist dagegen das Aussehen, welches die Erscheinung bei sehr geringen Entfernungen unter dem Mikroskop zeigt. Von der positiven Electrode bis nahe zur negativen geht ein röhlicher Lichtstreifen, dessen Basis eine geringe Menge positiven Glimmlichts bildet. Auf der negativen zeigt sich wie bei dem Lichtpinsel eine kleine Anhäufung von blauem Glimmlicht, welches gleichfalls durch einen scharf begrenzten dunkeln Raum von dem positiven

Streifen gesondert ist (Taf. VI Fig. 22). Bei beträchtlicher Vergrösserung des Widerstandes, namentlich des an der negativen Electrode nehmen die beiden Enden der positiven Entladung die Form zweier einander zugekehrter Büschel an, während der mittlere Theil unsichtbar wird, sodass das Aussehen der Entladung in diesem Falle dem der Büschelentladung täuschend ähnlich wird (Taf. VI Fig. 23). Das plötzliche Umspringen in letztere bei Verminderung des Widerstandes an der negativen Electrode liefert indess stets leicht den Beweis, dass man es noch mit wirklicher Streifenentladung zu thun habe, auch können die beiden Theile durch Verdünnen der Luft wieder vereinigt werden.

In verdünnter Luft verschwinden die sonst bei Anwendung stumpfer Electroden in grösserem Abstand auftretenden Verzweigungen zum grössten Theile, und von den zahlreichen negativen Streifen bleibt nur ein einziger übrig, in welchen sämmtliche positive Zweige einmünden. Diese Vereinigungsstelle erscheint (Taf. VI Fig. 25) etwas eingebogen und die Aeste selbst durch einen etwas dunkleren Raum von dem Stiel getrennt. In Geissler'schen Röhren ist die Streifenentladung die gewöhnlich beobachtete. In der oben erwähnten Röhre von 14 cm hervorgerufen, stellte sie sich dar wie es Taf. VI Fig. 24 zeigt. Während bei der Büschelentladung das Glimmlicht an der Spitze der negativen Electrode erschien, tritt es hier an den Seitenflächen derselben auf. Ferner zeigt die Umgebung der positiven Electrode ein mattes phosphorescirendes Licht. Die häufig auftretende Schichtung des positiven Theils der Entladung ist eine allbekannte Erscheinung.

Fast genau so ist auch das Aussehen der Entladung bei mikroskopisch kleinen Electrodendistanzen. Sehr auffallend wird hierbei der Unterschied von der Büschelentladung. Um denselben möglichst zu veranschaulichen, sind in den Taf. VI Fig. 28, 29, 30, 31 zwei Paare von Entladungsformen dargestellt, wie sie sich unter den gleichen Bedingungen darstellten, das zweite Paar in Luft von fast gewöhnlicher Dichte, das erste in ziemlich stark verdünnter.

Dieselben wurden erhalten bei sehr spitzigen Platin-

electroden, deren Distanz 0,3 mm betrug. Die abgewandten Enden dieser Electroden waren ebenfalls fein zugespitzt und nahmen die Electricität von den ihnen auf einige Centimeter genäherten, zugespitzten Enden der Leitungsdrähte einer *Influenzmaschine* durch die Luft hindurch auf. Je mehr letztere genähert wurden, um so leichter wurde natürlich die Electricität von den Electroden eingesaugt. Je nachdem so die positive und negative Electrisirung verstärkt wurde, trat die Streifen- oder Büschelentladung ein. War umgekehrt auf beiden Seiten eine gleich grosse Luftstrecke eingeschaltet, so wechselten beide Erscheinungen sehr häufig mit einander ab, indem plötzlich die eine ohne bemerkbare Ursache sich in die andere wandelte.

Wurden die Electroden einander ausserordentlich nahe gebracht, sodass positives und negatives Glimmlicht sich berührten, so wurde nicht, wie bei der Büschelentladung, das positive durch das negative, sondern umgekehrt, das negative durch das positive Glimmlicht zurückgetrieben, und zwar so stark, dass zuweilen dies Ende der Kathode noch deutlich in den dunkeln Raum hereinragte. Letzterer nahm, wie bei der Büschelentladung die centrale Stelle ein, sodass das positive Licht eigentlich die Form eines hohlen Kegels hatte (Taf. VI Fig. 27).

Durch Blasen wird die Streifenentladung, namentlich bei geringer Electrodendistanz ziemlich leicht abgelenkt, ja selbst die gleichzeitige (d. h. rasch damit alternirende) Ausbildung eines negativen Lichtpinsels vermag durch den hervorgebrachten electrischen Wind die Streifenentladung zur Seite zu treiben (Taf. VI Fig. 32), ebenso ein Lichtpinsel, welcher sich auf einer seitlich genäherten Spitze ausbildet. Ist diese Spitze näher bei der negativen Electrode, so verzweigt sich die Entladung (Taf. VI Fig. 33, 34, 35), wobei der Zweig um so mehr gegen die Hauptbahn geneigt ist, je weiter man die Spitze von der negativen Electrode entfernt. Die Vereinigungsstelle war häufig etwas heller, doch schien der Zweig vom Hauptstreifen durch eine etwas dunklere Schicht getrennt zu sein.

Eine starke galvanische Batterie ruft, nach Gassiot¹⁾, in einem evakuirten Rohr bei eingeschalteten Widerständen intermittirende Streifenentladung hervor. Lässt man aber den Widerstand immer mehr abnehmen, so tritt ein Punkt ein, bei welchem die Entladung plötzlich continuirlich wird. Bei diesen Versuchen beobachtete Gassiot noch eine eigenthümliche Form der Streifenentladung. Es bildete sich nämlich zuweilen vor dem negativen Glimmlicht eine den positiven ähnliche, aber an Farbe verschiedene Schicht, die sich unter geänderten Bedingungen entweder mit dem positiven oder negativen Lichte vereinigte. Einen analogen Fall, welcher in Taf. VI Fig. 36 dargestellt ist, beobachtete ich einmal bei mikroskopischer Electrodendistanz in Luft von gewöhnlicher Dichte und Anwendung einer Influenzmaschine.

4. Funkenentladung. — Werden die Electroden einer Influenzmaschine ohne Leydener Flaschen auf solchen Abstand genähert, dass die Streifenentladung keine ausfahren den Aeste mehr zeigt, so geht bei Berührung der einen oder andern Electrode oder bei einseitiger Einschaltung einer Leydener Flasche die Entladung in Funkenform über, wenn auch nicht in der gewöhnlichen sehr glänzenden Form, sondern in der mehr der Streifenentladung gleichenden, grösstentheils nur schwach röhlich leuchtenden. Um den Unterschied dieser beiden Entladungsarten klar zu sehen, schiebt man am besten schief zwischen die Electroden eine Glasplatte. Beim Nähern der Electroden treten plötzlich alternirend mit der Streifenentladung einzelne Funken auf, die am positiven Ende von der Streifenentladung kaum zu unterscheiden sind, genau dieselben Krümmungen und Knickungen machen und sich höchstens durch etwas grössere Helligkeit auszeichnen. Am negativen Ende dagegen sehen wir nicht wie bei der Streifenentladung (Taf. VI Fig. b, b, b) viele von verschiedenen Stellen ausgehende blasse Lichtfäden, sondern nur einen einzigen sehr hellen Streifen a (Taf. VI Fig. 37).

Ist bei dem erst beschriebenen Experiment die positive Electrode abgeleitet, so geht von derselben ein kurzer, heller

1) Gassiot, Proc. Roy. Soc. 12. p. 329. 1863.

Stiel aus entsprechend dem Stiel des Büschels; auf diesen folgt, wie bei jenem, ein schwach leuchtender Raum, dann wieder ein heller Lichtfaden, der sich in der Nähe der negativen Electrode, und zwar dort, wo der positive Büschel aufhören würde, keulenartig verdickt und abbricht (Taf. VI Fig. 38). Der keulenartigen Verdickung steht eine andere gegenüber, welche das Ende des von der negativen Electrode ausgehenden Stiels bildet. Zwischen beiden befindet sich die bekannte auch bei helleren Funken auftretende lichtschwache Stelle. Bei sehr starken zeichnet sich diese zuweilen durch eine Knickung aus¹⁾ und im Schlierenapparat betrachtet, zeigt sie nach Töpler²⁾ eine massenhafte Luftanhäufung. Bei Ableitung der negativen Electrode ist der von der positiven ausgehende Lichtfaden gleichförmiger, und da, wo derselbe früher unterbrochen war, zeigt sich nur eine etwas schwächer, röhlich leuchtende Stelle, im übrigen ist die Erscheinung die gleiche wie bei Ableitung der positiven Electrode.

Steht einer negativen Kugel eine grosse abgeleitete positive Platte gegenüber, so sind umgekehrt die Funken an dem negativen Ende continuirlich und zeigen in der Nähe der Platte eine grössere Intermittenz (Taf. VI Fig. 39). Hält man bei diesem Versuch die Platte schief, sodass ihr Rand der kugelförmigen Electrode nahe ist, so steht der von dieser ausgehende Stiel immer noch senkrecht auf derselben, geht aber nicht direct nach dem Rande der Scheibe, sondern knickt da, wo der dunkle Raum entstehen sollte, plötzlich in scharfem Winkel um und verfolgt jetzt erst die Richtung gegen die Scheibe zu (Taf. VI Fig. 41). Eine ähnliche Knickung beobachtete ich zwischen spitzen Electroden. Es trat zunächst Streifenentladung auf, welche bereits diese Knickung zeigte, sei es wegen des von der Spitze ausgehenden Windes, oder weil die Oberflächenbeschaffenheit der Electrode zufällig an einem seitlichen Punkte die Entladung am leichtesten gestattete. Beim Ableiten der negativen

1) Antolik, Pogg. Ann. 154. p. 14. 1875.

2) Töpler, Pogg. Ann. 181. p. 215. 1867; 184. p. 194. 1868.



Electrode trat Funkenentladung ein, welche genau dieselbe Knickung zeigte (Taf. VI Fig. 42 a). In einem andern Experimente wurde, wie bereits bei der Streifenentladung beschrieben, dem Funken seitlich eine Spitze genähert. Wieder ging der negative Stiel direct gegen die Spitze, während die Hauptentladung in diesen Stiel einmündete, sodass eine Einbiegung gegen die Spitze zu entstand (Taf. VI Fig. 42 b). Auch die Funkenstiele der positiven Electrode zeigen zuweilen ein ähnliches Verhalten. Als z. B. die Funken eines Inductionsapparates zwischen zwei zugespitzten Platindrähten, die sich im mikroskopischen Abstand befanden, übergingen, und ein Widerstand an der negativen Electrode eingefügt wurde, so traten zahlreiche oft stark gekrümmte Funken auf, welche ihre Form fortwährend änderten, aber nicht in ihrem ganzen Verlauf, sondern so, dass die positiven Stiele, ihre Lage ungefähr beibehielten, sodass die Funken häufig am Ende dieser Stiele geknickt erschienen. Eine sehr eigenthümliche Funkenform, einfach durch Nähern der Hand gegen die negative Electrode der Influenzmaschine erhalten, ist in Taf. VI Fig. 40 dargestellt. Der negative Stiel ist hierbei sehr schwach, der positive durch einen röthlich leuchtenden Kegel ersetzt.

Schaltet man Sammelapparate in die Leitung ein, so wird der Funke bekanntlich immer intensiver und nimmt die blitzartige Zickzackform an, wenigstens wenn die Electroden weit voneinander abstehen. Bei geringerer Distanz bleiben dieselben mehr gerade, zeigen indess unter dem Mikroskop eigenthümliche Intermittenzen. Es ist nämlich die Funkenbahn oft von zahlreichen dunkeln Stellen schief gegen die Axe durchschnitten. Die Grenzen dieser dunklen Stellen sind sehr scharf im Vergleich zu denen des eigentlichen Funkens, und ihre Anzahl ist am grössten an der besprochenen Intermittenzstelle an der negativen Electrode. Ist die Electrodendistanz sehr klein, so wird das umgebende Gas zuweilen bis zur Glühhitze erwärmt und bildet eine röthlich leuchtende Hülle um den Funken, die wohl zu unterscheiden ist von der sogenannten Lichthülle des Inductionsfunkens, die nichts anderes als mit dem Funken rasch alternirende

und deshalb gleichzeitig wahrgenommene Streifenentladung ist. Die Form dieser Hülle glühenden Gases ist in Taf. VI Fig. 45 a dargestellt, nach einem Experiment mit spitzigen, messingenen Electroden. Taf. VI Fig. 45 b zeigt dieselbe im Falle der Ableitung der positiven Electrode, wobei sie sich vorzugsweise am negativen Pol ausbildet.

Es ist diese Hülle ferner zu unterscheiden von den regelmässig bei der Funkenentladung auftretenden Metall-dampfbüschen, welche um so grösser werden, je grösser die Menge der zur Entladung kommenden Electricität ist (Taf. VI Fig. 46). Von diesen Büscheln ist der am positiven Pol mehr in die Länge, der am negativen mehr in die Breite ausgedehnt (Taf. VI Fig. 47). Nähert man deshalb die aus Kupfer bestehenden Electroden eines Inductoriums, so halten sich nach Seguin¹⁾ die Luftlinien am längsten in der Nähe der negativen Electrode. Man wird bei den Figuren die weitere Eigenthümlichkeit bemerken, dass der Funkencanal nicht mehr eine feine Lichtlinie, sondern in der Mitte sehr ausgedehnt ist. In dieser Weise erscheint derselbe stets, wenn eine grosse Electricitätsmenge langsam überströmt, wenn wir also z. B. die Electroden der Holtz'schen Maschine auf geringe Distanz nähern und die Leydener Flaschen entfernen. Der mittlere Theil des Funkens erscheint dann nicht weiss, sondern weit schwächer röthlich leuchtend. Bei Anwendung eines Inductionsapparates, Einschaltung von Leydener Flaschen, Wasserröhren und Funkenstrecken bildete sich an der negativen (Platin-) Electrode bei mikroskopischer Distanz ein ausserordentlich grosser hellblauer Metalldampfbüschel (Taf. VI Fig. 48).

Werden die Electroden einander sehr genähert, sodass sich die Metalldampfbüschen berühren, so verdicken sie sich an jener Stelle und leuchten daselbst noch intensiver (Taf. VI Fig. 49a). Häufig besteht jene hellleuchtende Schicht aus zwei durch einen dunklen Raum voneinander getrennten (Taf. VI Fig. 49b) oder gar aus vier (Taf. VI Fig. 49c) kreuzweise angeordneten. Es lässt sich diese Erscheinung

1) Seguin, Compt. rend. 57. p. 166. 1863.

beobachten bei Anwendung von Quecksilberelectroden. Die Entladung gestaltet sich in solchem Falle an beiden Enden fast durchaus gleich. Es gehen von den Electroden sehr grosse Büschel glühenden Metalldampfes aus, welche von der äussern Seite von der Luft gleichsam zurückgeblasen werden und sich nur in der Mitte zu einer feinen Spitze verlängern. Diese beiden Spitzen sind durch ein verhältnissmässig dunkles, in der Mitte sehr verbreitertes röhliches Licht miteinander verbunden (Taf. VI Fig. 50). Hat die Entladung einige Zeit gedauert, so wachsen aus den als Electroden dienenden, in Glasmänteln eingeschlossenen Quecksilbertropfen infolge der Oxydation Stäbchen (eigentlich Röhrchen) heraus, welche die Metalldampfbüschel tragen und sich immer mehr verlängern und schliesslich zusammentreffen, falls sie nicht vorher abfallen. Bei Einschaltung einer Leydener Flasche werden die Metalldampfbüschel verwaschen, und der Funke wird zusammenhängend. Zuweilen zeigt sich auch hier in der Nähe der negativen Electrode eine dunklere verbogene Stelle (Taf. VI Fig. 51).

Im luftverdünnnten Raum des electrischen Eies verschwinden die Ausbiegungen des Funkens, derselbe wird immer mehr geradlinig, verliert aber gleichzeitig an Glanz, namentlich in der Mitte, wo seine Farbe allmählich in schwach leuchtendes Rosa übergeht. Genau so verhält es sich auch bei mikroskopischen Distanzen. In beiden Fällen bleiben die Metalldampfbüschel bestehen. Findet gleichzeitig Streifenentladung statt, so biegt sich, wie dies auch in Luft von gewisser Dichte geschieht, der Funke um das negative Glimmlicht herum (Taf. VI Fig. 52, 53). Geht deshalb eine Funkenentladung durch eine Geissler'sche Röhre, so beobachten wir seitlich an der negativen Electrode den blauen Metalldampfbüschel, gegen den sich der Lichtstreifen hinzieht ohne Discontinuität, aber auch ohne das Rohr völlig auszufüllen (Taf. VI Fig. 54). An der punktirten Stelle überzog sich das Glas mit dem bekannten hellgrünen Fluorescenzlicht, welches bei den übrigen Entladungsarten nicht auftrat, obgleich die Röhre die nämliche war. Bei mikroskopischen Distanzen ist Verdünnung der Luft ohne wesentlichen Ein-

fluss, man bemerkt nur eine schwache Erweiterung des Funkencanals.

Bläst man seitlich gegen den Funken, so wird er ebenso wie die Streifen- und Büschelentladung abgelenkt, indess weit weniger stark. Die Ablenkung ist ferner an den einzelnen Theilen des Funkens verschieden gross, nämlich um so beträchtlicher, je näher sich dieselbe bei der positiven Electrode befindet (Taf. VI Fig. 55a, b), dagegen wird der kurze von dieser ausgehende Stiel nicht abgelenkt. Durch einen Leuchtgasstrom wird die Ausbiegung beträchtlich grösser, ebenso wie auch beim Büschel. Trifft aber der Leuchtgasstrom den Funken an der Stelle, wo die negative Intermittenz entstehen würde, so wird derselbe dort ganz unterbrochen und besteht nun aus zwei getrennten Theilen, einem grössern an der positiven und einem kleinern an der negativen Electrode (Taf. VI Fig. 55c). Selbstverständlich zeigt der durch das Leuchtgas schlagende Theil des Funkens eine andere Färbung, entweder grünlich oder röthlich. Lässt man den Funken bei mikroskopischer Electroden-distanz durch Leuchtgas schlagen, so lagert sich auf beiden Electroden Kohle ab, und zwar in bestimmter Zeit mehr an der positiven. Dort nimmt die Ablagerung die Form eines Stabes an, der sich infolge der Schwankungen der Strom-intensität knotenförmig ausbildet (Taf. VI Fig. 56), an der negativen dagegen den eines massigen Ueberzuges. Die Farbe des Funkens (Taf. VI Fig. 57) ist grün und in der Mitte zuweilen rosa. Häufig alternirt derselbe, wenn die Bedingungen günstig sind und das Gas verdünnt wird, mit der Streifenentladung (Taf. VI Fig. 58), welche wie gewöhnlich aus röthlichem positiven und bläulichem negativen Licht besteht. Lässt man seitlich einen Gasstrom gegen den Funken eintreten, so wird derselbe abgelenkt und bricht da auseinander, wo sich seine beiden Theile vereinigen (Taf. VI Fig. 59). Wird statt des Leuchtgases Luft eingelassen, so verschwindet der Kohlenüberzug der Electroden rasch wieder, und zwar an derjenigen am schnellsten, welche als Kathode dient. Es scheint, dass durch diese Kohlenablagerung auch das Platin stark angegriffen wird, denn die vor dem Ver-

sche fein zugespitzte Kathode zeigte sich nachher abgeschrägt, wie abgeschnitten.

Geht der Funke unter gleichen Umständen in Kohlensäure über, so erscheint die Funkenbahn in der Mitte verhältnismässig dunkel, nur an den Electroden zeigen sich unregelmässig gebogene spitz zulaufende Funkenstumpfe (Taf. VI Fig. 60). Zum Schlusse mag noch eine eigenthümliche in Luft beobachtete Ausbauchung des Funkencanals Erwähnung finden (Taf. VI Fig. 61), welche einmal zwischen spitzen Electroden mit Hülfe einer Influenzmaschine mit Leydener Flaschen und zwei gleichen Funkenstrecken an beiden Electroden bei Ableitung der einen oder andern erhalten wurde.

Das Hauptresultat der vorliegenden Untersuchung ist: Es sind vier wohlcharakterisierte Entladungsarten zu unterscheiden, Glimm-, Büschel-, Streifen- und Funkenentladung, welche sämmtlich sowohl in Luft von gewöhnlicher wie geringer Dichte, auch in anderen Gasen, bei eingeschalteten Widerständen und Funkenstrecken, bei spitzen und gerundeten Electrodenformen, in sehr grosser und mikroskopisch kleiner Distanz erhalten werden können. Die Hauptmerkmale derselben sind die folgenden:

1) Glimmentladung: positives Glimmlicht, negativer Lichtpinsel, bestehend aus zwei durch einen dunklen Raum getrennten Theilen.

2) Büschelentladung: positiver Büschel, bestehend aus Stiel und Aesten, negativer Lichtpinsel.

3) Streifenentladung: positiver Streifen mit zwei Intermittenzstellen, zuweilen geschichtet, von dem negativen Glimmlicht durch einen dunklen Raum getrennt.

4) Funkenentladung: Beide Electroden verbindender Lichtstreifen mit zwei Intermittenzstellen und Metalldampfbüscheln an beiden Enden, der positive länger, der negative dicker. Zuweilen schief durchlaufende dunkle Stellen.

Bei sonst identischen Bedingungen kann infolge einer kleinen Änderung ein plötzliches Umschlagen aus einer Art in eine andere stattfinden; unter gewissen Bedingungen tritt indess

entweder vorzugsweise oder ausschliesslich die eine oder andere Art auf.

Die Untersuchung dieser für das Auftreten der einzelnen Entladungsarten nöthigen Bedingungen, sowie ein Versuch der Erklärung derselben durch die infolge der Entladung selbst hervorgerufenen Dichtigkeits- und Temperaturänderungen der Luft, soll den Gegenstand einer späteren Arbeit bilden.

VII. Ueber die electrische Entladung in flüssigen Isolatoren; von W. Holtz.

Man kann bei der electrischen Entladung in isolirenden Flüssigkeiten eine zweifache Form der Versuche unterscheiden, je nachdem nämlich neben der Flüssigkeit noch eine Luftsicht, oder je nachdem keine solche eingeschaltet ist. Nur von letzterer Form, welche bisher noch wenig benutzt ist, soll im Folgenden gehandelt werden. Auch soll überhaupt nur von Versuchen die Rede sein, bei welchen eine Influenzmaschine als Electricitätsquelle fungirte.

Die Ausschliessung jeder Luftstrecke im Schliessungsbogen hat zur Voraussetzung, dass nur gut isolirende Flüssigkeiten dem Versuche unterworfen werden, weil die Electricität sonst zu schnell in dunkler Entladung passirt, als dass an den Electroden die für eine Lichterscheinung nöthige Dichtigkeit zu erreichen wäre. Gut isolirende Flüssigkeiten aber bieten andererseits der leuchtenden Entladungsform einen grossen Widerstand, und hieraus folgt, dass, wenn die Lichterscheinungen eine namhafte Grösse erreichen sollen: 1) dass, wenn nicht beide Electroden, so doch wenigstens die eine die Form einer Spitze habe; 2) dass irgend welche Ausströmungen an äusseren Theilen der Schliessung nach Kräften zu vermeiden sind. Aus letzterem Grunde lässt sich nicht gut in der Weise operiren, dass man die Flüssigkeit einfach in Glas- oder Porzellanschalen giesst, selbst wenn man die beiden Zuleiter bis tief in die Flüssigkeit hinein,

d. h. bis zu ihren einander zugekehrten Enden wieder mit Glas bekleiden wollte. Es sind vielmehr, wenn man die Erscheinungen in namhafter Ausdehnung haben will, besondere Apparate und Anstalten erforderlich, und ich möchte zwei solche Apparate, welche verhältnissmässig einfach und zweckmässig sind, ausführlicher beschreiben.

Die Apparate. — Für den ersten Apparat (Fig. 1) benutzte ich ein cylindrisches Glasgefäß nach Art der bei der Influenzmaschine gebräuchlichen Condensatoren, aber etwas kürzer als diese, weil es eine etwas andere Stellung einnehmen sollte, und von 3—5 mm Wandstärke, um einen Durchbruch des Funkens zu verhindern. Der Boden war auch etwas stärker, als es sonst bei solchen Gläsern nöthig ist, und derselbe wurde mittelst eines feinen Bohrers durchbohrt. In der Oeffnung wurde mittelst Wachs, Schellack oder anderer Stoffe eine Nadel befestigt, welche die eine Electrode repräsentirte. Verschlossen wurde das Gefäß durch einen Deckel aus Ebonit, in dessen Mitte zunächst eine längere Messingröhre befestigt war. In letzterer liess sich eine andere Röhre aus demselben Stoffe verschieben, welche oben mit einer Kugel und unten mit einer abgerundeten Kuppe ausgerüstet war. Die letztere war massiv, und sie wurde wieder mittelst eines feinen Bohrers durchbohrt und in der Oeffnung eine Nadel befestigt, welche die zweite Electrode repräsentirte. Die äussere Röhre hatte Federkraft infolge geeignet angebrachter Schlitze, damit die innere leicht verschiebbar und doch genügend feststellbar wäre. Die innere hatte außerhalb des Gefäßes auch eine Eintheilung, damit man den Abstand der Electroden hiernach leichter bestimmen könnte. Für den Gebrauch wurde nun zunächst das Gefäß allemal soweit mit Flüssigkeit gefüllt, dass die innere Röhre mit ihrer Kuppe 2—3 cm von derselben bedeckt war. Das Gefäß wurde hierauf auf einen Porzellanteller gestellt, auf eine abgerundete Messingscheibe von 5 mm



Fig. 1.

Dicke, welche etwas grösser war als der Boden. Der Knopf der Nadel, welche in letzterem befestigt war, musste diese Scheibe berühren oder durch einen Zwischenleiter mit derselben in Verbindung gesetzt werden. Das Ganze wurde ferner so verschoben, dass das Gefäss nahe dem linken Conductorknopfe theilweise noch unter der betreffenden Entladungsstange stand, zu gleicher Zeit wurde die im Deckel festsitzende Röhre mit letzterer durch einen elastischen Gummiring in sichere Berührung gebracht. Endlich wurde eine gebogene Röhre, welche den Rand des Tellers streifte, zwischen jener Messingscheibe, auf welcher das Gefäss stand, und dem rechten Conductor angebracht, mittelst kleiner, an den halbkugelförmigen Enden der Röhre sitzender Zapfen, welche in entsprechende Oeffnungen jener Theile passten. Beide Entladungsstangen wurden natürlich soweit nach aussen gezogen, dass zwischen ihnen keinerlei Ausgleichung möglich war. So war die Anordnung, wenn die Entladung zwischen zwei Spitzen erfolgen sollte. Andernfalls wurde eine Messingscheibe nach Verkürzung der untern Nadel einfach auf den Boden des Gefässes gelegt.

Für den zweiten Apparat (Fig. 2), der eine mehr gleichförmige Isolirung beider Pole gestattet, wandte ich besondere Glasgefässe an, welche ich auf einer Hütte anfertigen liess. Ein solches Gefäss hat die Form einer sehr weiten, aber kurzen Röhre mit ausgezogenen Enden, welche wie die Oeffnungen von Flaschen beschaffen sind. Zwei andere, etwas engere, tubusförmige Oeffnungen befinden sich an einer Längsseite des Gefässes

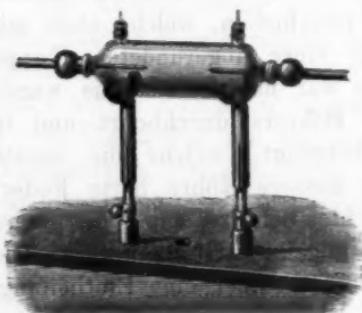


Fig. 2.

an jedem Ende des cylindrischen Theiles. Die Glaswand kann bei diesem Apparat etwas dünner sein, als bei dem ersten, weil wenigstens ein Durchbruch der Funken nicht so leicht zu befürchten ist. Die Endöffnungen sind zur Einführung der Electroden, zweier

zugespitzter Drähte von 3—4 mm Dicke bestimmt. Solches geschieht mit Hülfe durchbohrter Gummistöpsel, welche die Oeffnungen fest verschliessen und doch eine Verschiebung der Drähte gestatten. Die seitlichen Oeffnungen, welche für den Gebrauch natürlich nach oben zu richten sind, bezwecken einmal eine leichtere Füllung des Gefäßes, dann sollen sie den sich entwickelnden Gasen einen Ausweg gestatten, endlich bei der plötzlichen Ausdehnung der Flüssigkeit infolge der Funkenbildung nach Art von Ventilen wirken. Um einem Ausfliessen der Flüssigkeit bei unvorsichtiger Neigung des Gefäßes vorzubeugen, sind sie gleichfalls mit Stöpseln versehen, die jedoch durchbohrt, und durch welche kurze Glasröhren eingeführt sind. Alle diese Vorsichtsmassregeln sind rathsam, weil das Gefäß nicht theilweise, sondern vollständig bis an die seitlichen Oeffnungen mit Flüssigkeit gefüllt werden muss. Zur Haltung während des Gebrauches dienen Stützen aus Ebonit mit gabelförmigen oder halbkreisförmigen Aufsätzen. Man könnte diese Stützen auf einem besondern Brette befestigen. Ich benutzte hierzu, wie die Figur zeigt, den bekannten Einschaltungsapparat der Maschine. In jedem Falle muss auf die eine oder andere Weise dafür gesorgt werden, dass sich die Mittelaxe genau auf die Höhe der Entladungsstangen einstellen lässt. Die gewöhnlichen Electroden der Entladungsstangen aber sind für diese Versuche nicht zu verwenden, weil die Kugeln zu klein sind, und weil auch deren vordere Fläche nicht durchbohrt ist. Es sind grössere Kugeln erforderlich, weil sonst zu leicht Ausströmungen aus denselben erfolgen, und sie müssen durchbohrt sein, weil sonst keine Verschiebung jener in die Flüssigkeit reichenden Drähte möglich wäre. Denn in jedem Falle muss die vordere Kugelfläche dicht auf die Fläche des Stöpsels stossen, wenn an den Drähten selbst keine Ausströmung erfolgen soll. Noch besser wird jede Ausströmung vermieden, wenn man mehr scheibenförmige Electroden, gewissermassen breitgedrückte Kugeln, in Anwendung bringt. Auch bei diesem Apparate lässt sich wohl statt der einen Spitze eine Scheibe verwenden, wenn man diese an einer Röhre befestigt, welche auf den betreffenden

Draht aufgeschoben werden kann. Freilich kann sie nicht grösser sein, als die Oeffnungen des Gefässes sind, die der bessern Dichtung halber andererseits nicht allzugross gewählt werden dürfen.

Für beide Apparate ist es wesentlich, dass man eine Glassorte wählt, welche möglichst wenig hygroskopisch ist, weil man die Gefässe sonst innen und aussen mit einem farblosen Lacküberzug bekleiden müsste. Auch bei guter Glassorte aber müssen die Gefässe, ehe man die Flüssigkeit eingesetzt, schwach erwärmt werden, damit jede dem Glase etwa anhaftende Feuchtigkeit ausgeschlossen sei. Auch die Flüssigkeiten selbst müssen natürlich vollständig frei von Wasser sein; ein einziger Tropfen könnte vielleicht den ganzen Versuch vereiteln. Uebrigens darf man die Flüssigkeiten nicht unnütz lange in den Gefässen lassen, weil die Dichtung der Oeffnungen fast ausnahmslos unter der Einwirkung derselben leitet.

Der Funke. — Die Funkenlänge in der Luft ist bekanntlich abhängig von der Grösse der sich entladenden Oberfläche oder allgemeiner von der Quantität der überhaupt angesammelten Electricität. Denn wir wissen, dass jede Influenzmaschine bei Anwendung der beiden Condensatoren viel längere Funken, als ohne dieselben liefert. Bei der Entladung in festen Isolatoren dagegen hatte sich durchaus keine derartige Abhängigkeit nachweisen lassen¹⁾, und es interessirte mich daher ganz besonders, wie sich das Resultat bei flüssigen Isolatoren gestalten würde. Ich variierte für diese Versuche die Quantität in der Weise, dass ich einmal die gewöhnlichen Conductoren, dann diese in Verbindung mit grösseren, endlich die gewöhnlichen Condensatoren benutzte. Hierbei zeigte sich durchaus kein wesentlicher Unterschied im Maximum der Funkenlänge, welches mit ein und derselben Maschine zu erreichen war. Der Funke wurde nur stärker, d. h. dicker, lauter, leuchtender, wenn sich eine grössere, als wenn sich eine geringere Electricitätsmenge entlud. Bei der Entladung in festen Isola-

1) Holtz, Berl. Monatsber. 7. Aug. 1876.

toren hatte sich auch dadurch keine Abnahme der Funkenlänge ergeben, dass ich statt der gewöhnlichen Conductoren nur ganz dünne, von einem Isolator eingeschlossene Drähte verwandte. Als ich dasselbe Experiment nun bei flüssigen Isolatoren wiederholte, zeigte sich allerdings ein Unterschied, der jedoch immerhin nur wenig in die Augen fiel. Wir wissen ferner, dass die Funkenlänge in luftförmigen Isolatoren auch etwas von der Verzögerung der Entladung abhängig ist, da wir unter sonst gleichen Verhältnissen z. B. kürzere Funken erhalten, wenn wir die beiden Condensatoren nicht metallisch, sondern durch eine feuchte Schnur miteinander verbinden. Bei flüssigen Isolatoren dagegen zeigte sich auch hierbei kein wesentlicher Unterschied, wohl aber büsste der Funke wie in der Luft an Licht- und Schallwirkung mehr oder weniger ein. Hiernach lässt sich denn wohl behaupten, dass für die gewöhnliche Darstellungsweise derartiger Versuche die Funkenlänge in flüssigen Isolatoren kaum abhängig von Quantität und Verzögerung der Entladung sei.

Ueber die Abhängigkeit der Funkenlänge von der Dictheit der Electricität konnte ich aus mannigfachen Rücksichten keine genauen Versuche anstellen, wie solche für Luft angestellt sind. Ich musste mich vielmehr darauf beschränken, nur das Maximum zu constatiren, welches sich bei Maschinen verschiedener Grösse oder bei Electroden verschiedener Grösse gewinnen liess. So erhielt ich in Petroleum zwischen Spitzen bei Anwendung des zweiten Apparates die nachstehenden Zahlen:

Rotirende Scheibe 300 mm	Grösste Funkenlänge	35 mm
" " 400 mm	" "	50 mm
" " 500 mm	" "	68 mm

Ferner erhielt ich in Olivenöl bei einer kleinern Maschine unter Benutzung des ersten Apparates die nachstehenden Zahlen. Hierbei wurde nur die obere Electrode variiert, während die untere constant eine grössere Scheibe war.

Eine Nadel	Grösste Funkenlänge	29 mm
Ein 1 mm dicker Draht, abgerundet	" "	23 mm
Ein 2 mm dicker Draht, abgerundet	" "	17 mm
Eine Kugel von 4 mm Durchmesser	" "	10 mm
Eine Kugel von 9 mm Durchmesser	" "	4 mm

Ich bemerke jedoch, dass die Einzelergebnisse ziemlich bedeutend schwankten, und dass die gegebenen Zahlen die Mittel aus einer längern Reihe solcher Versuche sind.

Es stand zu erwarten, dass sich in verschiedenen Flüssigkeiten für das Maximum der Funkenlänge wesentlich abweichende Werthe finden würden, einmal wegen ihres verschiedenen Widerstandes als Isolatoren, dann, weil sie vielleicht mehr oder weniger keine vollkommenen Isolatoren waren. Für den letztern Fall musste sich die Funkenlänge aber ändern, je nachdem man die Scheibe schnell oder langsam rotiren liess. Bei allen Flüssigkeiten, mit welchen ich operirte, Schwefeläther ausgenommen, brachte eine Aenderung der Rotationsgeschwindigkeit indessen keinen wesentlichen Unterschied hervor. Für diese würden also die umgekehrten Werthe der Funkenlänge direct die Grösse des Widerstandes bezeichnen. Bei Schwefeläther dagegen verhielt sich die Sache anders; hier nahm die Funkenlänge sehr mit der Geschwindigkeit der Scheibe zu. Derselbe war also ein wenig leitend, was sich auch darin documentirte, dass ich längere Funken erhielt, wenn ich die Electroden aus Glasröhren hervortreten liess. Ich glaubte aber weniger, dass der Schwefeläther diese Eigenschaft seiner Natur, als vielmehr, dass er sie seiner Behandlungsweise verdankt, denn ich fand, dass derselbe nach wiederholtem Umgießen immer mehr leitend wurde, vermutlich, weil sich bei dieser Gelegenheit Wasserdämpfe condensirten. So erklärt es sich auch wohl, dass Schwefelkohlenstoff und Benzin, wenn man sie häufig umgiesst, gleichfalls nicht ganz isolirend bleiben. Folgendes sind nun die Werthe, welche ich bei einer grössern Maschine zwischen Spitzen bei Anwendung des zweiten Apparates gewann:

Petroleum	Grösste Funkenlänge	68 mm
Benzin	"	60 mm
Terpentinöl	"	58 mm
Kienöl	"	58 mm
Schwefelkohlenstoff	"	58 mm
Olivenöl	"	48 mm
Mandelöl	"	48 mm
Schwefeläther	"	20 mm

Die gegebene Zahl für Schwefeläther bezieht sich auf eine langsame Rotation der Scheibe. Sonst wurde die Zahl 28, und bei Anwendung von Glasröhren die Zahl 35 gewonnen. Alle Zahlen sind wieder die mittleren Ergebnisse aus einer grösseren Reihe von Versuchen.

Ein besonderes Interesse knüpfte sich an die Frage, ob bei ungleichen Electroden die Funkenlänge auch durch die Polarität der Electroden bedingt sei. In Luft findet bekanntlich solche Beziehung statt, in Glas hatte sich keine dergleichen erkennen lassen, und es war daher wahrscheinlich, dass sie mehr oder weniger von der Beweglichkeit des Stoffes abhängig wäre. Aus den Versuchen ergab sich mit Sicherheit, dass für isolirende Flüssigkeiten eine derartige Beziehung existirt, da ich allemal längere Funken erhalten konnte, wenn ich eine Spitze einer Fläche gegenüber stellte, und letztere die negative Electrode war. Auch darin zeigte sich eine Aehnlichkeit mit der Luft, dass die Polarität um so mehr ins Gewicht fiel, je grösser überhaupt die Funkenlänge war. Die Grösse des Unterschiedes aber war bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden und nicht gerade, wie ich vermuthet, bei den schwerer beweglichen fetten Oelen am geringsten. In keinem Falle jedoch erschien der Unterschied, wie ich auch die Electroden wählen mochte, so gross, als sich derselbe in luftförmigen Medien bei günstiger Wahl der Electroden gewinnen lässt.

Die Dicke, der Schall und die Leuchtkraft der Funken wird, wie in der Luft, vorzugsweise durch die electrische Quantität bedingt, ausserdem, wie bereits angedeutet, gleichfalls der Luft analog, durch die Verzögerung der Entladung bei eingeschalteten Widerständen. Der Schall und die Leuchtkraft aber wachsen zugleich mit der Intensität, wie es ebenso bei Funken in luftförmigen Medien der Fall ist, da bekanntlich die Entladung einer Batterie bei geringer Schlagweite weniger Schall und Licht erzeugt, als bei grosser Schlagweite die Entladung der gewöhnlichen Condensatoren. Die Leuchtkraft endlich hängt noch etwas von der Natur der angewandten Flüssigkeit ab. Der Funke erscheint übrigens unter gleichen Bedingungen viel dünner, als in der Luft,

aber wohl in demselben Verhältnisse ist die leuchtende Linie heller. Aeusserst dünne und zugleich sehr schwach leuchtende Funken erhielt ich, als ich statt metallischer Zuleitungsdrähte oder Electroden solche von Holz in Anwendung brachte. Die hellsten Funken erhielt ich in Schwefelkohlenstoff, die am wenigsten hellen wohl in Olivenöl und Aether.

Der Funke erscheint überall von gleicher Dicke und durchgehends weiss, solange die Schlagweite eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Nur in Olivenöl und Mohnöl nimmt derselbe, wohl wegen der schwachen Färbung dieser Flüssigkeiten, stets eine gelbliche Farbe an. Bei grösserer Schlagweite aber, jemehr sich die Entladung einer sogenannten Büschelentladung nähert, ändert sich jene Beschaffenheit, ähnlich wie in der Luft. Der Funke erscheint alsdann dünner, lichtschwächer und mehr gefärbt in der Nähe der positiven Electrode. Auch hier tritt also der polare Unterschied hervor, der bei der Entladung in Glas wenig oder gar nicht erkennbar ist.

Die Gestalt des Funkens ist im übrigen wie in der Luft durch vielfache Krümmungen und Abwege charakterisiert, ja die Neigung zu solchen Krümmungen ist in Flüssigkeiten entschieden stärker, sei es wegen des grössern Widerstandes, oder wegen der sich entwickelnden Gase, oder weil die Flüssigkeit von festen Wänden eingeschlossen ist. Diese Neigung wächst beiläufig, wie in der Luft, mit grösserer Schlagweite und in grösserer Nähe der negativen Electrode. Auch Spaltungen des Funkens sind zahlreich, oder noch zahlreicher, als in der Luft, zumal, wenn die negative Electrode eine Scheibe ist.

Zwei andere Erscheinungen, welche man freilich erst bei genauer Beobachtung unterscheidet, sind jedoch ausschliesslich oder fast ausschliesslich nur flüssigen Isolatoren eigen. Einmal erscheint der Funke nämlich in der ganzen Länge seiner Ausdehnung von unzähligen, zum Theil ausserordentlich kleinen dunklen Räumen durchsetzt, vielleicht infolge der sich mehr oder weniger gleichzeitig entwickelnden gasförmigen Zersetzungspredkte. Dann erscheint der Funke,

wenigstens von grösserer Schlagweite an, niemals für sich allein, sondern allemal inmitten eines reichhaltig verzweigten Büschels oder ähnlicher schwach leuchtender Linien von bläulicher, violetter oder auch wohl grünlicher Farbe. Vielleicht geht diese Zweigbildung der Funkenbildung voran, vielleicht folgt sie derselben, wie jene bekannte Lichterscheinung am Glasrande einer sich entladenden Leydener Flasche. Das fragliche Phänomen ist ausserordentlich schön, aber freilich so lichtschwach, dass man hierfür eines dunklen Zimmers bedarf.

Noch zweier anderer begleitender Erscheinungen muss ich gedenken, welche sehr hübsch sind, zumal wenn man den zweiten Apparat benutzt. Die erstere ist eine wellenförmige Lichtbewegung in Gestalt einer sich langsam erweiternden Kugel, welche in der Flüssigkeit unmittelbar nach Erlöschen des Funkens in der Mitte des Gefäßes beginnt. So ist es wenigstens bei geringerem Abstande der Electroden, bei grösserem hat die Welle mehr die Form eines Ellipsoids. Die zweite, welche ich jedoch nur in Olivenöl beobachtet habe, und welche vermutlich eine Folge der Färbung dieser Flüssigkeit ist, charakterisiert sich als eine gelbliche fluorescenzartige Lichthülle, welche den ganzen Funken in Gestalt eines breiten Bandes umsäumt.

Einen hübschen Anblick bieten, beiläufig bemerkt, auch die zahlreichen, in der Flüssigkeit umherwirbelnden, aber wie festgebannt erscheinenden Gasbläschen im Reflexlichte des Funkens.

Der Büschel. — Der Büschel ist in isolirenden Flüssigkeiten bisher wohl nur einmal erzeugt, und zwar von Faraday, welcher hierüber folgendermassen berichtet¹⁾: „Ich erzeugte sie (die Büschelform) in Terpentinöl am Ende eines Drahtes, welche durch eine Glasröhre in das in einem Metallgefäß enthaltene Oel ging. Der Büschel war indessen klein und sehr schwierig zu erhalten; die Verzweigungen waren einfach und ausgestreckt, sehr voneinander divergirend. Das Licht

1) Faraday, Exp. res. 1452.

war ausserordentlich schwach, seine Wahrnehmung erforderte ein völlig dunkles Zimmer. Wenn sich in der Flüssigkeit einige feste Theilchen, wie Staub oder Seide befanden, wurden die Büschel mit weit grösserer Leichtigkeit erzeugt. Hieraus scheint hervorzugehen, dass Faraday den Büschel überhaupt nur in Terpentinöl und überhaupt auch nur den positiven Büschel erzeugte.

Bei den von mir beschriebenen Apparaten und der beschriebenen Anstellungsweise der Versuche lassen sich Büschel indessen sehr leicht in allen oben genannten Flüssigkeiten erzeugen, und positive sowohl als negative Büschel; aber ihre Wahrnehmung setzt allerdings ein dunkles Zimmer voraus. Um Büschel zu erzeugen, braucht man die Electroden nur soweit voneinander zu entfernen, dass eben keine Funken entstehen. Am grössten jedoch erhält man sie, analog den Erscheinungen in der Luft, wenn man die Electroden nicht völlig soweit voneinander entfernt, nur dass dann zuweilen, weil der Uebergang ja kein schroffer ist, zwischen den Büschelentladungen auch intermittirende Funkenentladungen erfolgen. Natürlich richtet sich die Ausdehnung der Erscheinungen vor allem nach der intensiven Leistungsfähigkeit der Maschine.

Dass besser leitende in der Flüssigkeit schwimmende Partikelchen die Ausdehnung der Erscheinungen begünstigen, ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, da sich in diesen die entgegengesetzten Electricitäten jedenfalls besser und zugleich weiter voneinander trennen können, als in den Molekülen der Flüssigkeit selbst. Dergleichen Partikelchen entstehen aber durch die Zersetzung der Flüssigkeit infolge der electrischen Einwirkung sofort ohne weiteres Bemühen, wobei es dahingestellt sein mag, wieweit der Act der Entladung eine Folge dieser Zersetzung, oder letztere eine Folge der Entladung ist. Eine Zersetzung aber erfolgt allemal, wie die entstehenden Gasbläschen und die successive Färbung der Flüssigkeit verrathen, nicht nur bei der Entstehung der Funken, sondern auch der Büschel in ihren feinsten Zweigen. Vielleicht spielt gedachte Zersetzung auch eine wesentliche Rolle für die Entstehung der Funken, insofern eine durch

eine Büschelentladung gebildete Bläschenreihe gewissermassen als ein besserer Leiter zu betrachten ist.

Die Grösse und Gestalt der beiden Büschel sind aber in verschiedenen Flüssigkeiten sehr ungleich nicht blos überhaupt, sondern auch bezüglich ihres beiderseitigen Charakters. Von einer genauern Beschreibung muss ich abstehen, da sie ohne beigelegte Abbildungen ziemlich schwer verständlich wäre, doch will ich einiges hervorheben, was mir besonders in die Augen fiel. Besonders gross und fast von gleicher Grösse erhielt ich beide Büschel in Petroleum, in wenigen verhältnissmässig langsam nacheinander ausbrechenden Zweigen, welche auch ihrerseits wenig verästelt waren. Wenig reichhaltig in der Verzweigung waren auch die Büschel in den meisten anderen Flüssigkeiten, nämlich in Terpentinöl, Olivenöl, Benzin und Schwefelkohlenstoff. In allen diesen war aber der negative bedeutend kleiner, als der positive, und die Zweige des erstern strebten mehr senkrecht von der Richtung der Electroden ab. Besonders auffallend war der Unterschied der Grösse in Benzin, wo der negative für gewöhnlich nur einem Glimmen ähnlich war. Eine besondere Gestalt hatten beide Büschel in Schwefeläther, sie waren nämlich vielstielig, viel verästelt, aber alles in mehr geraden, als krummen Linien. Ueberhaupt jedoch konnten die Büschel in Schwefeläther nur schwer erhalten werden, wenn die Drähte nicht bis auf ihre Spitzen mit Glas bekleidet waren.

Die Farbe der Büschel, namentlich in grösserer Nähe der Electroden, ist zwar in verschiedenen Flüssigkeiten nicht ganz genau gleich. Im grossen ganzen jedoch zeigt sich auffallenderweise ziemlich dieselbe Farbenabstufung, wie wir sie bei den analogen Erscheinungen in der Luft kennen. Die feinsten Verzweigungen der Büschel sind nämlich entschieden bläulich, während die dickeren mehr violett oder röthlich gefärbt sind. Nur bei Schwefeläther tritt entschieden in grösserer Nähe der Electroden eine grünliche Färbung ein. Man darf also wohl im grossen ganzen annehmen, dass die Farbe nicht auf molekulare Veränderungen, sondern nur auf eine grössere oder geringere Bewegung der Moleküle basirt ist.

Jede Büschelbildung wird von einem singenden Geräusche begleitet und wird hierdurch verrathen, wenn die Erscheinung selbst auch nicht wahrnehmbar ist.

Bei sehr geringer Dichtigkeit, oder zwischen Büschel- und Funkenbildung, tritt zuweilen eine Erscheinung auf, welche dem bekannten Glimmlicht ähnlich ist, am häufigsten als leuchtender Stern, aber unter Umständen auch als leuchtende Fläche an der Oberfläche des Drahts.¹⁾

Nachtrag: Seit ich die vorliegende Mittheilung der Redaction dieser Blätter übergab, ist unter dem Titel: „Untersuchungen über electrische Zustände von Doubrava in Prag“ eine Arbeit erschienen, welche denselben Gegenstand streift und in einem Punkte scheinbar abweichende Ergebnisse enthält. Ich glaube indessen, dass diese eben nur scheinbar sind, sofern Doubrava zwischen den Electroden neben der betreffenden Flüssigkeit noch gewisse Halbleiter verwendet, welche, je nachdem sie mehr oder weniger von der Flüssigkeit durchtränkt werden, natürlich ihrerseits die electrischen Entladungsphänomene in dieser sehr wesentlich modifiziren. Dies erlaube ich mir meiner obigen Mittheilung als nachträgliche Bemerkung hinzuzufügen.

VIII. Ueber electrische Figuren auf der Oberfläche von Flüssigkeiten; von W. Holtz.

Ich erlaubte mir vor längerer Zeit, in diesen Blättern eine vorläufige Mittheilung über electrische Figuren an der Oberfläche von Flüssigkeiten zu machen.²⁾ Ich möchte diesen Figuren im Folgenden einige weitere Worte widmen und zugleich einige Abbildungen beifügen, welche die Darstel-

1) Eine ausführlichere Mittheilung über denselben Gegenstand denke ich in den Mittheilungen des naturwissenschaftlichen Vereins für Neuvorpommern und Rügen vom Jahre 1881 zu geben.

2) Pogg. Ann. 157. p. 327. 1876.

lungsweise erläutern sollen. Es handelt sich um gewisse Eindrücke, welche schwache electrische Entladungen, wenn man sie aus einer Spritze durch die Luft auf eine Flüssigkeit schickt, an der Oberfläche derselben erzeugen. Die Flüssigkeit giesst man in flache Glas- oder Porzellanschälchen, sodass diese nur theilweise gefüllt sind. Ich wandte solche von 5—6 cm Durchmesser an; doch spielt die Grösse scheinbar keine wesentliche Rolle. Der zugespitzte Leiter mag etwa 16 cm lang sein; er ist an einer isolirenden Handhabe befestigt und trägt an seinem obern Ende eine Metallkugel von 4—5 cm Durchmesser. Während man den Leiter nun in der linken Hand senkrecht über der Oberfläche der Flüssigkeit hält, nähert man mit der rechten den Kopf einer geladenen Flasche gedachter Kugel. Oder man befestigt den Leiter verschiebbar in dem isolirenden Arme eines Statis oder fest in einem solchen Arme, falls dieser selbst verschiebbar ist. Geeignete Flüssigkeiten sind Petroleum, Olivenöl, venetianischer Terpentin, überhaupt solche, welche zu den besseren Isolatoren zu rechnen sind.

Die Figuren sind im wesentlichen den Lichtenberg'schen Figuren ähnlich, aber sie verschwinden mehr oder weniger schnell, je nach der Consistenz der Flüssigkeit, sich successive von der Mitte aus erweiternd. Das Charakteristische jedoch ist, dass man mit ein und derselben Ladung, je nach der Wahl des Leiters und der Wahl der Flüssigkeit sowohl

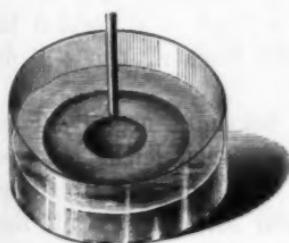


Fig. 1.

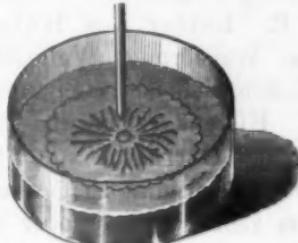


Fig. 2.

die positive als die negative Figur erzeugen kann. Fig. 1 zeigt im allgemeinen diejenigen Eindrücke, welche mit der bekannten positiven, Fig. 2 diejenigen, welche mit der be-

kannten negativen Figur congruiren. Im einzelnen erhielt ich bei den drei genannten Flüssigkeiten die folgenden Ergebnisse.

Venetianischer Terpentin. Leiter aus Metall. — E. lieferte eine runde Vertiefung in der Mitte, oder neben dieser noch mehrere von etwa derselben Grösse. + E. lieferte die bekannte strahlige Figur. Leiter aus Holz: — und + E. lieferten immer nur runde Vertiefungen. In dieser Flüssigkeit bleiben, wegen der grossen Zähigkeit derselben, die Eindrücke übrigens viele Secunden lang erhalten.

Olivenöl. Leiter aus Metall. Näherte ich den Knopf der Flasche langsam, so fand bei lautlosem Uebergange der Electricität fast immer nur eine kreisförmige, sich schnell erweiternde Wellenbildung statt. Näherte ich ihn schnell, so fand bei hörbarer Entladung, aber erst bei grösserer Entfernung vom Centrum eine mehr zackige Wellenbildung statt. Dies Ergebniss war bei + und — E. annähernd dasselbe. Nur bei sehr schneller Annäherung trat bei + E. mehr und mehr eine wirkliche strahlige Figur hervor. Leiter aus Holz. Es fand in allen Fällen immer nur eine kreisförmige Wellenbewegung mit eventuell schwacher Zackenbildung in grösserer Entfernung vom Centrum statt.

Petroleum. Leiter aus Metall. Nur bei lautlosem Uebergange der Electricität erhielt ich bei — E. eine kreisförmige Wellenbewegung mit Zacken, sonst immer eine vollständig ausgebildete strahlige Figur. Dasselbe geschah bei + E. Leiter aus Holz. Bei + und — E. erhielt ich eine kreisförmige Wellenbildung mit Zacken, bei + E. die Zacken vielleicht ein wenig länger.

Hieraus sehen wir, dass die bekannte negative Figur auf der Oberfläche von Flüssigkeiten auch leicht mit positiver Electricität zu gewinnen ist, wenn wir eine Holzstange zum Leiter nehmen oder sonst dafür sorgen, dass die Entladung mit möglichst geringem Geräusche erfolgt. Wir sehen aber zugleich, dass sich auch die bekannte positive Figur (beim Petroleum z. B.) leicht mit negativer Electricität erzeugen lässt.

Nach diesen Versuchen lag es nahe, den Einfluss eines

hölzernen Leiters auch bei der Darstellung der wirklichen Lichtenberg'schen Staubfiguren zu erproben, und ich will kurz bemerken, dass mir auf solche Weise die Darstellung der negativen Figur genau so gut mit positiver als mit negativer Electricität gelungen ist. Die Stange wandte ich in Dicke eines Stahlfederhalters an und hielt sie unter Benutzung positiver Electricität mehr oder weniger über der Fläche erhaben.

IX. Ueber die Zunahme der Blitzgefahr und ihre vermutlichen Ursachen; von W. Holtz.

Im Jahre 1869 stellte von Bezold einen Vergleich zwischen der zunehmenden Häufigkeit der Gewitter und der zunehmenden Häufigkeit der Blitzeinschläge im Königreiche Bayern diesseit des Rheines an.¹⁾ Diesem Vergleiche lagen einerseits zwei Gewitterreihen gedachten Gebietes, andererseits die Blitzschlagsdaten der dortigen königlich bayerischen Versicherungsanstalt zu Grunde. In den beiderseitigen Zahlenreihen ergab sich für die neuere Zeit eine entschiedene Zunahme; und da sich zwischen der Häufigkeit der Gewitter und der Häufigkeit der Bitzeinschläge noch anderweitige Uebereinstimmungen constatiren liessen, so glaubte von Bezold schliessen zu dürfen, dass die fragliche Zunahme der letzteren im wesentlichen nur auf der Zunahme der ersten beruhe. Dieses Ergebniss gewann dadurch an Interesse, dass einige Jahre früher schon Kuhn, gestützt auf eine Reihe von Gewittertabellen, die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die Häufigkeit der Gewitter in grösseren Zeitabschnitten gesetzmässig periodischen Schwankungen unterworfen sei.²⁾

Einige Jahre später wurde auch für andere Gebiete eine Zunahme der Blitzschläge an Gebäuden nachgewiesen, und

1) v. Bezold, Pogg. Ann. 186. p. 537. 1869.

2) Kuhn, Handbuch der angewandten Electricitätslehre, p. 225. 1866.,

zwar durch Gutwasser für das Königreich Sachsen¹⁾, durch von Ahlefeld für die Provinz Schleswig-Holstein²⁾ durch von Hülsen für die preussische Provinz Sachsen.³⁾ Da jedoch in diesen Fällen keine Vergleichung mit analogen Gewitterbeobachtungen stattfand, so konnte hierdurch jene Annahme von Bezold's keine weitere Bestätigung erfahren. Nun schien es mir von grösserem Interesse, nachzuforschen, einmal, ob wirklich die Zunahme der Blitzeinschläge eine allgemein gültige sei, dann, ob wirklich die Ursache vorwiegend in meteorologischen, oder nicht vielmehr in tellurischen Änderungen zu suchen sei. Nach mancherlei Erfahrungen, welche ich im Verlaufe der Zeit an Blitzfällen gesammelt, glaubte ich eher das letztere für richtig halten zu sollen. Eine Entscheidung dieser Frage aber schien mir von Wichtigkeit, weil sich hiernach erst voraussehen liess, wie sich die Sache wohl in Zukunft gestalten würde. Aus diesen Gründen suchte ich ein möglichst reichhaltiges Material über einerseits Gewitterbeobachtungen, andererseits Daten von Blitzeinschlägen zu gewinnen, weil ich wohl einsah, dass sich durch eine der obigen analoge Vergleichung am ersten die nöthigen Anhaltspunkte gewinnen liessen.

Das Resultat meiner diesbezüglichen Untersuchungen lege ich demnächst in allen Einzelheiten in einer besondern Broschüre vor. Einige Hauptergebnisse scheinen mir aber von hinreichendem Interesse, um sie schon vorher an dieser Stelle der Oeffentlichkeit zu übergeben. Ich stelle dieselben in zwei gesonderten Tabellen auf, von denen die eine die Zu- oder Abnahme der Gewitter, die andere die Zu- oder Abnahme der Blitzgefahr vertritt, und bemerke zugleich, dass ich unter Blitzgefahr den Quotienten aus der Blitzeinschlagzahl und der Gesamtzahl der Gebäude verstehe. Der ersten Tabelle liegen die Daten meteorologischer Stationen,

1) Gutwasser, Mittheilungen für die öffentlichen Feuerversicherungsanstalten 1873, p. 108.

2) v. Ahlefeld, Verwaltungsbericht der schleswig-holsteinschen Landesbrandkasse 1875.

3) v. Hülsen, Mittheilungen für die öffentlichen Feuerversicherungsanstalten 1877, p. 225.

der zweiten die Daten von Versicherungsanstalten zu Grunde. Natürlich wurden überall nur solche Daten verwandt, welche ich in zeitlicher Richtung für hinreichend einheitlich halten durfte.

Zu- oder Abnahme der Gewitter

nach dem ersten und letzten vierjährigen Mittel (das erste Mittel = 1 gesetzt).

Gebiet	seit 1854	seit 1862	seit 1870	ber. nach
Westdeutschland	1,15	1,35	1,05	20 Orten
Ostdeutschland	0,97	1,15	0,88	15 "
Norddeutschland	1,1	1,31	0,97	23 "
Süddeutschland	1,04	1,21	1	12 "
Deutschland überhaupt .	1,07	1,27	0,98	35 "
Oesterreich	0,88	0,79	0,97	7 "
Schweiz	—	1	1,03	2 "

In Ansehung der Zu- oder Abnahme seit 1870, wurde dieselbe für Gesamtdeutschland nach 54, und für Oesterreich nach 21 Orten berechnet.

Zu- oder Abnahme der Blitzgefahr

nach dem ersten und letzten vierjährigen Mittel (das erste Mittel = 1 gesetzt).

Gebiet	seit 1854	seit 1862	seit 1870	ber. nach
Westdeutschland	2,64	2,51	1,05	11 Ländern
Ostdeutschland	2,86	2,69	1,45	5 "
Norddeutschland	2,67	2,84	1,26	8 "
Süddeutschland	2,85	2,11	0,99	8 "
Deutschland überhaupt .	2,75	2,57	1,12	16 "
Oesterreich	1,75	1,24	1,06	2 "
Schweiz	2,07	1,83	1,12	4 "

In Ansehung der Zu- oder Abnahme seit 1870, wurde dieselbe für Gesamtdeutschland nach 25 Ländern berechnet.

Vergleichen wir nun beide Tabellen, so stellt sich die Zunahme der Gewitter nur äusserst gering, und schlägt häufig sogar in eine Abnahme um, während sich die Zunahme der Blitzgefahr überraschend gross stellt und sich in keinem einzigen Falle in eine Abnahme verwandelt. Schon hieraus dürfen wir schliessen, dass die Zunahme der Blitzgefahr nur zum geringsten Theile meteorologischen Einflüssen

zu verdanken ist. Noch deutlicher aber erkennen wir dies aus dem Umstände, dass die Zunahme der Blitzgefahr in dem Maasse grösser wird, als die verglichenen Jahre sich weiter voneinander entfernen, während dies durchaus nicht für die Zunahme der Gewitter gilt, welche sich umgekehrt seit 1854 im ganzen geringer als seit 1862 stellt.

Die fragliche Zunahme muss also vorwiegend in tellurischen Änderungen begründet sein, sei es in mehr territorialen Änderungen, sei es in solchen, welche mehr die Beschaffenheit der Gebäude selbst betreffen. Unter ersteren möchte ich namentlich die Zunahme der Entwaldungen nennen, vielleicht auch die Zunahme der Eisenbahnen, weil beide Maassnahmen die Gewitter mehr nach Städten und Dörfern ziehen. Unter letzteren aber möchte ich besonders noch auf die Zunahme aufmerksam machen, welche sich von Jahr zu Jahr mehr in der Anwendung metallischer Theile bekundet, insonderheit auf die Zunahme metallischer Dachverzierungen und metallischer Pumpen oder Gas- und Wasserleitungsröhren im Innern der Gebäude.

X. Ueber eine mikroprismatische Methode zur Unterscheidung fester Substanzen; von O. Maschke.

Bekanntlich erhellen sich die mikroskopischen Bilder in hohem Grade, und die etwa vorhandenen Aberrationsfarben erblassen merklich, wenn man zum Einhüllen des Objectes der Reihe nach Flüssigkeiten von immer stärkerem Brechungsvermögen anwendet.

Dagegen scheint es übersehen zu sein, dass bei diesem Verfahren nachträglich noch recht intensive Färbungen eintreten können, sobald einer bestimmten Bedingung Genüge geleistet ist.

Diese Bedingung besteht lediglich in einer Unebenheit des Objectes, sei es durch ebene oder gekrümmte Flächen. Kleine Bruchstücke der Substanz, ein gröblches Pulver,

eignen sich zur Beobachtung der Erscheinung am besten, weil jedes Partikelchen meist eine erhebliche Anzahl sehr verschiedener gestellter Flächen besitzt.

Die Färbung beginnt, wenn der Brechungsexponent der einhüllenden Flüssigkeit sich dem des Objectes nähert, ändert sich mit einer Aenderung desselben, und zwar in bestimmter, schnell, jedoch unmerklich in einander übergehender Farbenfolge, und erlangt erst dann eine gewisse Stabilität, wenn das Brechungsvermögen der Flüssigkeit dasjenige des Objectes merklich überragt. Je stärker Brechungs- und Dispersionsvermögen der Flüssigkeit und also auch des Objectes sind, desto lebhafter sind die Erscheinungen; im entgegengesetzten Falle werden sie so schwach, dass man sie leicht übersehen kann.

Der Hauptsache nach geschieht jede einzelne Färbung des Objectbildes durch zwei verschiedene Farben, und zwar so, dass bei einer gewissen Einstellung des Mikroskopos bestimmte Bildpartien nur die eine, während die übrigen Partien nur die andere Farbe zeigen. Durch diese verschiedenen farbigen Stellen wird das farbige Bild in ähnlicher Weise zusammengefügt und gebildet, wie das gewöhnliche Bild durch seine hellen und schattigen Stellen. Wird die Schraube des Mikroskopos in derselben Richtung etwas weiter bewegt, so kommt ein Moment, wo plötzlich beide Farben ihre Stellen zu wechseln scheinen. Nur wenn die Brechung von Object und Flüssigkeit gleich oder fast gleich ist, schiebt sich in den Wechsel der beiden Farben ein Stadium ein, wo das farbige Bild ganz oder fast ganz verschwindet.

Zur Information über diese Verhältnisse empfehlen sich ganz besonders kleine Glaspartikelchen, die man bei circa 100facher linearer Vergrösserung in Wasser, ferner in Mandelöl und in Gemischen von 5 Gewichtstheilen Mandelöl und 1 bis etwa 4 Gewichtstheilen Cassiaöl betrachtet.

Abgesehen von einer stets auftretenden eigenthümlichen Abdämpfung und Verschleierung der Farben, von der später die Rede sein soll, entwickelt sich die ganze Erscheinung im allgemeinen wie folgt:

Zuerst nehmen die schattigen Stellen des gewöhnlichen Bildes einen schwach bläulichen, die hellen dagegen einen schwach gelblichen Schein an. Dann taucht an diesen Stellen sehr bald ein ziemlich intensives Blau und leuchtendes Gelb auf, während Schatten und schattige Linien vollkommen verschwinden. Blau ändert sich nun in Hellblau und das leuchtende Gelb bleibt oder geht in leuchtendes Orange über. Als dann entwickelt sich ein bläuliches Weiss und stumpfes Orange, dem bald Schwachbläulichweiss und Bräunlichgelb oder Bräunlichorange, ferner Schwachbläulichweiss und gelbliches Braun und schliesslich Schwachweiss und stark getrübtes Röthlichbraun folgt.

Von jetzt ab fangen Reflexionserscheinungen und Aberrationsfarben, deren Wiederauftreten schon beim Erscheinen von Schwachbläulichweiss und Bräunlichgelb zu erkennen sind, sehr stark an zu dominiren.

Die Reihenfolge der verschiedenen Farbenpaare wäre also: -

<i>A.</i>	<i>B.</i>
Bläulichgrau	Hellgelblich.
Blau	Leuchtendes Gelb.
Hellblau	Leuchtendes Gelb oder Orange.
Bläulichweiss	Stumpfes Orange.
Schwachbläulichweiss	Bräunlichgelb oder Bräunlichorange.
Schwachbläulichweiss	Gelbliches Braun.
Weiss	Trübes Röthlichbraun.

Wie Bläulichgrau als ein verfinstertes Blau, so ist auch Braun als verfinstertes Gelb oder Orange aufzufassen. Sieht man von dieser Verfinsterung ab, die nichts weiter bedeutet, als dass an den betreffenden Stellen des Objectes eine Reflexion oder starke Ablenkung der Lichtstrahlen stattgefunden, so hat man in der Reihe *A* eine Farbenfolge von Blau zu Weiss und in der Reihe *B* eine solche von Hellgelb zu Orangeroth, die zu einer einzigen Reihe vereinigt, offenbar ein Spectrum darstellen, wie es sich stets zeigt, wenn ein kleiner, weisser Gegenstand auf schwarzem Grunde bei kleinem Einfallswinkel der Lichtstrahlen durch ein Glasprisma beobachtet wird.

Dass die besprochenen Färbungen des mikroskopischen Bildes in der That nur prismatische Wirkungen des Objectes sind, lässt sich mit aller Evidenz dadurch nachweisen, dass man unter sonst ähnlichen Verhältnissen Objecte von grösserer Form einer Untersuchung mit unbewaffnetem Auge unterwirft.

Zu diesem Zwecke entfernte ich von der Mikroskopröhre Ocular und Objectiv und stellte auf den Objecttisch einen mit planparallelem Glasboden versehenen Trogapparat, der zur Aufnahme des Objectes — ein etwa 1 cm grosser, klarer, ziemlich regelmässiger Bergkrystall — und der Einhüllungsflüssigkeit bestimmt war. Beim Beginn der Beobachtung wurde der Trog so gerückt, dass das vom Spiegel reflectirte Licht durch eine enge Blendungsöffnung auf den mittlern Theil des Krystals fiel; das Auge hielt ich möglichst in der Axe der Mikroskopröhre.

War nun der Krystall mit Wasser bedeckt, so erschienen seine Flächen nur hell oder tiefdunkel, selbst wenn er bedeutend aus der Axe des Instrumentes gerückt wurde.

Von Mandelöl umhüllt, färbten sich dagegen die dunkeln Flächen bei starker seitlicher Verschiebung tiefblau.

In einem Gemisch von 5 Gewichtstheilen Mandelöl und 3 Gewichtstheilen Cassiaöl zeigten sich nur helle oder gefärbte Flächen, und zwar je nach ihrer Lage zum durchgehenden Lichte entweder tiefblau oder orange etc.

In Betreff der Entstehungsweise der mikroprismatischen Farben verdient es wohl hervorgehoben zu werden, dass, nicht, wie bei den gewöhnlichen prismatischen Vorgängen weisses, sondern ein zum grössten Theile durch Glas und Flüssigkeit schon dispersirtes Licht auf die unebenen Objecte fällt — vorausgesetzt, dass der beleuchtende Spiegel, wie meist gebräuchlich, concav ist. Behält man diesen Umstand im Auge, so wird das Verständniss aller hierher gehörigen Erscheinungen meiner Meinung nach ungemein erleichtert. Man begreift sofort, dass bei der geringsten Differenz in dem Brechungsvermögen von Flüssigkeit und Object sich ein Parallelismus der aus Flüssigkeit oder Deck-

gläschchen tretenden farbigen Strahlen nicht mehr einstellen kann, dass also nothwendig solche Farben entstehen müssen, welche schwachen Brechungen und Zerstreuungen des weissen Lichtes entsprechen.

Auch das plötzliche Auftauchen der mikroprismatischen Färbung erscheint dann in keiner Weise überraschend, weil die geringe Ablenkung der farbigen Strahlen und damit das Eindringen derselben in das Ocular durchaus klar in die Augen springt.

Ich erwähnte vorhin, dass die mikroprismatischen Farben an einer eigenthümlichen Abschwächung und Verschleierung leiden. Diese Erscheinung scheint mir in einer gewissen Wirkungsweise der Linsensysteme ihren Ursprung zu haben.

Denkt man sich nämlich den wirksamen Theil der Objectivlinse in eine grössere Anzahl von gleichen Abschnitten zerlegt, so werden alle diese einzelnen Abschnitte Objectbilder liefern müssen, die sich durch eine verschiedene Vertheilung der Farben mehr oder weniger unterscheiden, weil ja die Richtung sämmtlicher Flächen des Objectes und der von ihnen ausgehenden verschiedenfarbigen Strahlen zu jedem der einzelnen Abschnitte eine verschiedene ist. Alle diese verschiedenen Bilder müssen nun aber bei ihrer Vereinigung zu einem einzigen Scheinbilde an denjenigen Stellen, wo complementäre oder nahezu complementäre Farben zusammenwirken, den Eindruck weissen oder weisslichen Lichtes erzeugen, und da diese Stellen sicherlich in grosser Anzahl vorhanden sind, so wird auch das Scheinbild eine sehr merkliche Abdämpfung der Farben aufweisen.

Die Richtigkeit dieser Anschauungsweise lässt sich durch folgenden einfachen Versuch nachweisen.

Legt man ein Stückchen dünnen schwarzen Papiers mit scharfem Rande so über das Deckgläschchen, dass nur ein sehr kleiner Theil des darunter befindlichen Objectes mikroskopisch sichtbar ist, so erscheint dieser in lebhafter Färbung; die Färbung verschwindet aber sofort, sobald das Papier bei Seite geschoben wird.

Anstatt einen Theil des Objectes zu verdecken, kann

ellen
issen,
chen
weil
das
die
Far-
Ver-
einer
rung

der
Ab-
nitte
dene
iden,
und
n zu
Alle
Ver-
ellen,
n zu
chtes
anzahl
nerk-
lurch

s mit
er ein
kros-
Fär-
das
kann

man auch irgend einen der wirksamen Theile der vordern Objectivlinse abblenden.

Am praktischsten erwies sich mir folgende Vorrichtung. Es wurde an der äussern Fassung des Objectives, und zwar an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen, die mit der Axe des Mikroskops und dem Beobachter in einer senkrechten Ebene liegen, ein Tröpfchen Klebwachs angebracht und nun ein Streifen dünnen, schwarzen, nicht glänzenden Papiers von etwa 1,5—2 mm Breite über die Mitte der vordern Linse hinweg so auf die Wachströpfchen gedrückt, dass das Papier möglichst genau der Linse anlag. Da zu unseren Versuchen eine 80 bis 100fache lineare Vergrösserung am passendsten ist, die dieser Vergrösserung entsprechenden Linsen aber einen ziemlich bedeutenden Durchmesser haben, so bedarf es nur eines geringen praktischen Geschickes, um jene kleine Procedur des Abblendens zweckentsprechend auszuführen. Man kann es nun vermittelst einer am Objecttische angebrachten Cylinderblendung mit Leichtigkeit dahin bringen, dass bei genauer Einstellung auf die Objecte nur ein schmaler, schwarzer Balken die Mitte des hellen Gesichtsfeldes durchschneidet. Die Objectbilder, welche sich rechts oder links von dem Balken in der Nähe desselben befinden, erscheinen jetzt lebhaft gefärbt, und zwar so, dass der der Peripherie des Gesichtsfeldes zugewendete Theil — je nach dem Unterschiede der Brechungsexponenten von Object und Flüssigkeit — blau, hellblau etc. erscheint, während Gelb und Orange etc. stets der Seite des Balkens zunächst liegen. Hieraus ergibt sich aber auch, dass das Bild ein und desselben Objectes eine wechselnde Färbung seiner Theile zeigen muss, sobald dasselbe rechts oder links vom Balken auftritt. Mit diesem Wechsel ist häufig eine grössere Intensität der einen oder andern Farbe verbunden, je nachdem die rechte oder linke Seite des Objectes für die betreffende Farbe günstiger gestellte Flächen besitzt. Entfernt man das Bild vom Balken durch seitliche Verschiebung des Objectträgers, so erbleichen die Farben sehr schnell, und es verschwindet sogar bei genauer Einstellung auf das Object jede oder fast jede Wahrnehmung des Bildes —

vorausgesetzt, dass möglichste Gleichheit der Lichtbrechung von Flüssigkeit und Object erreicht war.

Aehnliche sehr schöne Effecte, wie bei der soeben beschriebenen Einrichtung, erzielt man bei den Zeiss'schen Mikroskopen durch ein mehr oder weniger starkes Verschieben der Blendungsöffnung am Abbe'schen Condensor. Könnte man diese Blendung noch mit einem Nicol'schen Prisma versehen — was nach meiner Meinung nicht schwer zu erreichen wäre —, so wäre alles vorhanden, um mit grösster Bequemlichkeit diejenigen Untersuchungen vorzunehmen, von denen nunmehr die Rede sein soll.

Es liegt nämlich auf der Hand, dass zur chemischen Unterscheidung der Substanzen die Strahlenbrechung derselben ein ebenso wichtiges Hülfsmittel bietet, wie etwa das specifische Gewicht, der Schmelz- und Siedepunkt etc. Wenn diese Eigenschaft der Körper von den Chemikern im allgemeinen weniger beachtet und in den Kreis ihrer Beobachtungen gezogen worden ist, so lag es wohl nur in der Schwierigkeit, die Körper stets in einer Form und Grösse zu erhalten, wie es die hierzu bestimmten Instrumente voraussetzen. In der soeben mitgetheilten Farbenreaction besitzen wir nun aber gerade ein sehr brauchbares Mittel, um das Brechungsvermögen kleiner unregelmässiger Bruchstücke einer Substanz ohne sonderliche Schwierigkeit festzustellen.

Es versteht sich von selbst, dass von diesen Untersuchungen alle Körper ausgeschlossen sind, die unter dem Mikroskope undurchsichtig erscheinen und mit zu starken Eigenfarben versehen sind, ferner alle Körper, welche einen grössern Brechungsexponenten als Cassiaöl besitzen, da mit Ausnahme des noch stärker brechenden, jedoch nicht verwendbaren Schwefelkohlenstoffs, die übrigen bis jetzt bekannten Flüssigkeiten das Licht schwächer brechen und zerstreuen. Weiter unten wird sich jedoch zeigen, dass auch ein Theil dieser letzteren Körper noch der mikroprismatischen Untersuchung in gewisser Hinsicht zugänglich ist.

Unüberwindliche Schwierigkeiten können endlich auch dadurch entstehen, dass es nicht gelingt, eine für das

Prüfungsobject passende indifferente Einhüllungsflüssigkeit aufzufinden.

Für mineralogische Objecte benutzte ich Wasser, Amylalkohol, Glycerin, Mandelöl, Cassiaöl. Der Brechungsexponent ist beim:

Wasser	für <i>D</i> bei	18° C.	. . .	1,3333
Amylalkohol	" "	15,5° C.	. . .	1,4075
Glycerin (1,23—1,25 p. sp.)		15,5 "	. . .	1,460
Mandelöl	für <i>D</i> bei	21 "	. . .	1,469
Cassiaöl	" "	21 "	. . .	1,606

Da nun Glycerin mit Wasser, ferner Mandelöl sowohl mit Amylalkohol als Cassiaöl, letzteres wieder mit Amylalkohol gemischt werden kann, so gelingt es auch, eine Reihe von Flüssigkeiten herzustellen, die jeden beliebigen Brechungsexponenten von 1,333 bis 1,606 aufweist. Die Anwendung des Amylalkohols hat allerdings grosse Unannehmlichkeiten. Der Geruch ist widerlich und erzeugt Hustenreiz. Man wird jedoch nicht häufig in die Lage kommen, ihn zu benutzen, da seine Mischungen mit Mandelöl nur dazu dienen sollen, die Lücke zwischen dem Brechungsexponenten des Glycerins 1,460 und des Mandelöls 1,469 auszufüllen.

Hält man sich Mischungen von Cassiaöl mit Mandelöl vorrätig, was wegen bedeutender Erleichterung der Arbeit eigentlich nothwendig ist, so müssen die betreffenden Fläschchen mit fehlerfreien Korkstöpseln gut verschlossen werden, weil das Brechungsvermögen dieser Gemische durch Oxydation des Cassiaöls zu Zimtsäure merklich nachlässt.

Meine vorrätigen Gemische von Cassiaöl und Mandelöl waren folgende:

Mandelöl	Cassiaöl								
5 Gewichtsth. u.	1/3 Gewichtsth.	Br.-Exp. für <i>D</i> bei 20,8° C. annäh.	1,474						
5 "	1/2 "	" " " " "	20,8	"	"	1,476			
5 "	1 "	" " " " "	20,3	"	"	1,485			
5 "	2 "	" " " " "	20,3	"	"	1,501			
5 "	3 "	" " " " "	20,6	"	"	1,5105			
5 "	4 "	" " " " "	20,6	"	"	1,519			
5 "	5 "	" " " " "	20,3	"	"	1,526			
5 "	6 "	" " " " "	20,3	"	"	1,533			
5 "	7 "	" " " " "	20,6	"	"	1,5375			

Mandelöl	Cassiaöl											
5 Gewichtsth. u. $7\frac{1}{4}$	Gewichtsth. Br.-Exp. für D bei 20,0°	C. annäh.	1,540									
5 "	" 8 "	" " "	20,6	"	"	1,543						
5 "	" 9 "	" " "	20,6	"	"	1,5445						
5 "	" 10 "	" " "	20,6	"	"	1,5466						
5 "	" 11 "	" " "	20,8	"	"	1,551						
5 "	" 12 "	" " "	20,8	"	"	1,552						
5 "	" 13 "	" " "	20,8	"	"	1,555						
5 "	" 14 "	" " "	20,8	"	"	1,560						
5 "	" 15 "	" " "	20,8	"	"	1,5625						
5 "	" 15 "	" " "	21,75	"	"	1,562						

Was nun die Ausführung der mikoprismatischen Untersuchung anbetrifft, so gestaltet sich dieselbe äusserst einfach und leicht, wenn es sich nur darum handelt, das Brechungsvermögen von Substanzen miteinander zu vergleichen. Dieser Fall dürfte eintreten, wenn z. B. die gleiche oder ungleiche Beschaffenheit der Partikeln eines Pulvers nachgewiesen, oder wenn von einer bekannten Substanz auf die Natur einer andern, noch nicht bekannten, Rückschlüsse gemacht werden sollen.

Etwas umständlicher wird die Untersuchung, wenn man den Brechungsexponenten einer Substanz numerisch bestimmen will.

Vor allem ist es nöthig, unter den für das Object indifferenten Flüssigkeiten diejenige herauszufinden, welche das passende Brechungsvermögen besitzt. Man befolgt dabei am besten eine Tastmethode, wie sie etwa bei chemischen Gewichtsbestimmungen gebräuchlich ist. Man geht von einer beliebigen Flüssigkeit, z. B. Mandelöl, aus; ist diese zu stark oder zu schwach brechend, so nimmt man im ersten Falle z. B. Glycerin, im zweiten Cassiaöl. Erweist sich nun Glycerin zu stark und für den andern Fall Cassiaöl, so wendet man eine Verdünnung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser und andererseits von gleichen Theilen Cassiaöl und Mandelöl an etc., bis endlich eine deutliche prismatische Färbung des Objectes eintritt. Für die Vergleichungsmethode ist es ziemlich gleichgültig, ob man hierzu Blaugelb oder Bläulichweissorange etc. wählt. Man hat nur nöthig, festzustellen, ob Prüfungs- und Vergleichungsobject für dieselbe

Flüssigkeit genau dieselbe Farbenerscheinung zeigen, und ob durch Anwendung einer etwas stärker oder schwächer brechenden Flüssigkeit bei beiden Objecten dieselbe Veränderung eintritt. Eine noch grössere Sicherheit erlangt diese Prüfung dadurch, dass man in den Weg des vom Spiegel ausgehenden Lichtes ein Nicol'sches Prisma einschaltet, und dass man ferner die Probe, sobald die gewünschte prismatische Färbung erreicht ist, mit einem Deckgläschen versieht, um durch wiederholten gelinden Druck auf dasselbe ein Rollen der Partikelchen zu veranlassen.

Die Ausführung aller dieser Manipulationen erscheint in der Auseinandersetzung langwieriger und zeitraubender als sie es in Wirklichkeit ist. Zu jeder Prüfung sind mittelst eines Glasstäbchens sehr bald 1—2 Tropfen Flüssigkeit auf das Objectglas gebracht; auch das Hinzufügen einiger Partikelchen Substanz ist ja schnell geschehen, und da diese vorläufigen Proben keine Deckgläser erfordern, so kann überdies auf einem und demselben Objectglase eine ganze Reihe derselben ausgeführt werden.

Wenden wir uns nun zur numerischen Bestimmung des Brechungsexponenten.

Von den eingangs erwähnten Farbenpaaren entspricht ein Stadium, welches zwischen Hellblauleuchtendorange und Bläulichweissstumpforange liegt, wohl am genauesten dem Punkte, wo das Brechungsvermögen des Objectes und der Einhüllungsflüssigkeit übereinstimmen. Beim Eintritt dieser Färbungen und darauf folgender scharfer Einstellung des Mikroskopes verschwindet nämlich fast jede Spur besonders der dünneren Objecte. Leider ist aber jenes Stadium, wie auch das stumpfe Orange, nicht mit voller Sicherheit zu erfassen. Ich bin deshalb bei Feststellung des Uebereinstimmungspunktes meist ein wenig über die wirkliche Grenze hinausgegangen und hielt die Untersuchungen erst dann für abgeschlossen, wenn mein Auge mit Sicherheit erkannte, dass das Orange einen bräunlichen Farbenton annahm. Hat man nun diese entscheidende kritische Färbung erreicht, so ist es nur nöthig, den Brechungsexponenten der Flüssigkeit zu bestimmen, um dadurch auch den Brechungsexponenten

des Objectes zu erhalten. Diese letztere Bestimmung kann man, da es sich ja nur um annähernde Werthe handelt, für eine bestimmte Fraunhofersche Linie, also für die usuelle D , ausführen, was durch Benutzung des höchst empfehlenswerthen kleinen Zeiss'schen Refractometers ausserordentlich leicht erreicht wird.

Es ist aber endlich noch zu berücksichtigen, dass der grössere Theil der festen Substanzen Doppelbrechung besitzt. Die Beobachtungen müssen also in diesen Fällen für einen grössten und kleinsten Exponenten gemacht werden. Durch Anwendung polarisirten Lichtes lässt sich auch dieser Forderung leicht gerecht werden.

Man schaltet in die Cylinderblendung des Objecttisches ein Nicol'sches Prisma ein, bedeckt die Probe des Object-glasses mit einem Deckgläschen und sucht nun die kleinen Objecte durch Rollenlassen (indem man das Deckgläschen wiederholt sanft drückt), ferner durch Drehung des Object-glasses um 90° — 180° in die verschiedensten Lagen zu den Schwingungen des polarisirten Lichtes zu bringen. Bei der Auswahl der Flüssigkeit zur Bestimmung des grössten Brechungsexponenten verfährt man am besten so, dass zuvörderst alle Partikeln der zu untersuchenden Substanz bei jeder Lage etwa Weissröhlichbraun zeigen, wo also der Brechungsexponent der Einhüllungsflüssigkeit grösser ist als der grösste des Objectes. Nun wendet man Flüssigkeiten von etwas geringerer Brechung an, bis sich beim Rollen und Wenden der Objecte die kritische Färbung Schwachbläulichweiss-Bräunlichgelb zu erkennen gibt.

Für den kleinsten Brechungsexponenten kann man umgekehrt eine Flüssigkeit wählen, deren Exponent kleiner ist als der kleinste des Objects. Es müssen also sämmtliche Partikeln bei ihrem Rollen und Drehen zuvörderst keine prismatischen Farben oder nur Blaugelb zeigen. Durch allmähliche Anwendung von stärker brechenden Flüssigkeiten wird man dann auch für diesen Fall zu einem Punkte gelangen, wo die kritische Färbung auftaucht, wo also der kleinste Brechungsexponent des Objects gleich ist dem Brechungsexponenten der Flüssigkeit.

Trotz aller Mängel, mit denen die mikroprismatische Bestimmungsweise des Brechungsexponenten offenbar behaftet ist, scheint die zweite Decimale stets zuverlässig auszufallen. Ich bin daher der Meinung, dass wenn Form und Kleinheit des Objectes keine schärfere Methode zulässt, sie immerhin willkommen sein dürfte.

Im Folgenden gebe ich, wenn auch mit Zögern, Brechungsbestimmungen für einige Mineralien. Ich habe sie einer wiederholten Prüfung nicht unterziehen können und werde es voraussichtlich auch für längere Zeit nicht zu thun vermögen. Aus demselben Grunde musste ich mir es versagen, die Bestimmungen weiter auszudehnen, so auch auf organische

Einfach brechend.

	Temp.	Br.-Exp.
Flussspath	20,5° C.	1,431
Chlorkalium	18,5	1,490
Chlornatrium	20,0	1,540
Edler Serpentin (Snarum, Norwegen)	20,75	1,552

Doppelbrechend.

	Temp.	Gr. Br.-Exp.	Kl. Br.-Exp.
Gyps	21,3° C.	1,529	1,522
Apophyllit (Bergen Hill, New-Jersey)	20,3	1,533	1,529
Orthoklas (Striegau, Schlesien) . . .	21,5	1,535	1,522
Albit (Striegau, Schlesien) . . .	21,3	1,540	1,529
Dichroit (Orijerfoi, Finnland)	20,5	1,540	1,533
Wawellit (Cork, Irland)	20,2	1,5445	1,519
Quarz	20,5	1,551	1,542
Labrador (Paulsinsel)	20,5	1,555	1,551
Talk (Mautern, Steyermark) . . .	21,5	1,580	1,535
Anorthit (Pesmeda Alpe)	20,5	1,588	1,582
Marmor	20,3	> c	1,485
Strontianit	20,3	> c	1,526
Arragonit	20,3	> c	1,533
Witherit	20,3	> c	1,537
Diallag (Volpersdorf, Glatz) . . .	22,0	> c	1,560
Boracit, Apatit, Axinit, Augit . . .		> c	> c
Strahlstein, Turmalin, Diopsid . . .	{ —	> c	> c
Kaneelstein, Olivin, Hypers tehn . . .		> c	> c
Schwerspath, Coelestin		> c	> c

Stoffe und Gebilde, wie Stärke, Leinen-, Baumwollenfaser, Seide u. s. w. Ueberstieg der Brechungsexponent der Substanz den des Cassiaöls, so deutete ich dieses Verhältniss durch $>c$ an.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass die ersten Anfänge der vorliegenden Untersuchungen in meiner Arbeit „Ueber Abscheidung krystallisirter Kieselsäure aus wässerigen Lösungen“¹⁾ zu finden sind. Ich unterschied dort mikroskopisch Quarz und Tridymit durch ihre verschiedene Lichbtrechung, hielt jedoch die damals beobachteten Farben, nämlich Bläulich oder Bläulichgrün und Roth, für Folgen einer Interferenz, während sie in Wirklichkeit nur Aberrationsfarben sind, die ihre Stellung zueinander wechseln, je nachdem die Flüssigkeit das Licht stärker oder schwächer bricht, als das von ihr umschlossene Object. In den Fällen, wo diese Aberrationsfarben nicht durch prismatische Farben verdeckt werden, bieten natürlich auch sie ein vortreffliches Hülsmittel zur Unterscheidung fester Substanzen, wobei aber wohl zu beachten ist, dass Vertiefungen und Erhabenheiten eines Objectes ganz gleiche Farbenverschiedenheiten zeigen. Ueber diese Aberrationserscheinungen haben Nägeli und Schwendener²⁾ in sehr eingehender Weise Aufschluss gegeben. —

Breslau, 12. Juni 1880.

XI. Notiz zu der Entgegnung des Hrn. H. F. Weber; von A. Winkelmann.

Hr. Weber³⁾ schliesst seine Entgegnung mit den Worten: „Nach meiner Auffassung zeigen diese beiden Zahlenreihen

1) Maschke, Pogg. Ann. 145. p. 568. 1872.

2) Nägeli und Schwendener, Das Mikroskop, Theorie und Anwendung desselben. 2. Aufl. p. 188—216.

3) Weber, Wied. Ann. 11. p. 352. 1880.

mit hinreichender Deutlichkeit, dass die von Hrn. Winkelmann benutzte Herleitung der wahren Werthe der Wärmeleitfähigkeiten nicht die richtige ist.“

Es lässt sich nun zeigen, dass diese „Deutlichkeit“ nur eine scheinbare ist. Den grössten Unterschied in den beiden Zahlenreihen, durch welchen die Deutlichkeit am meisten hervortreten soll, zeigt nach der Rechnung des Hrn. Weber die Chlornatriumlösung, nämlich 0,1187 einerseits und 0,1586 andererseits, also eine Differenz von etwa 30 Proc. Nimmt man nun bei der Beobachtung von App. I. einen Fehler von 2,6 Proc., von App. II. einen solchen von — 2,6 Proc. an, so erhält man anstatt der ersten Zahl den Werth 0,1578, während die zweite hierdurch fast gar nicht berührt wird. Die Differenz von 30 Proc., welche weitaus die grösste von allen ist¹⁾, kann also durch einen zweimaligen Fehler von nur 2,6 Proc. erklärt werden. Da bei den anderen Flüssigkeiten die Differenz viel kleiner als bei der genannten Lösung ist, so genügt auch die Annahme von viel kleineren Fehlern, um die Differenzen zu entfernen; so lässt z. B. beim Wasser die Annahme eines zweimaligen Fehlers von nur 0,7 Proc. die Differenz verschwinden.

Die eben widerlegte Einwendung des Hrn. Weber ist übrigens nur eine andere Form eines vermeintlichen Beweises, den derselbe bereits bei seiner ersten Besprechung meiner Arbeit²⁾ vorgebracht und den ich schon früher³⁾ ausführlich widerlegt hatte.

Ferner lässt sich ebenso leicht darlegen, dass die folgenden Sätze des Hrn. Weber, welche in seiner Entgegnung noch einmal reproducirt werden, gar keine Beweiskraft besitzen. „Die Zunahmen, welche Hr. Winkelmann für die beobachteten Wärmeleitfähigkeiten bei wachsender Dicke der Flüssigkeitsschicht gefunden hat, müssen also bei der leichtflüssigsten der obigen Flüssigkeiten, bei dem

1) Die nächste Differenz erreicht nur 10 Proc.

2) I. e. p. 478.

3) I. e. p. 673 ff.

Schwefelkohlenstoff, am grössten und bei der allerzähdesten der Flüssigkeiten, beim Glycerin, kaum bemerkbar sein. Die für Schwefelkohlenstoff und für Glycerin in der oben stehenden Tabelle gegebenen Zahlenwerthe bestätigen diese Folgerungen in der befriedigendsten Weise.“

Man nehme nun an, dass ich anstatt sechs Flüssigkeiten nur fünf untersucht hätte, und dass der Schwefelkohlenstoff von mir nicht untersucht wäre; es hört dann die von Hrn. Weber gerühmte Bestätigung seiner Folgerungen sofort auf. Das Wasser ist dann die leichtflüssigste von allen Flüssigkeiten; man müsste dasselbe daher in dem obigen Satze des Hrn. Weber an Stelle des Schwefelkohlenstoffs setzen; die Zunahme bei Wasser (36 Proc.) müsste dann am grössten sein. Es ist dies aber durchaus nicht der Fall, vielmehr haben noch drei andere Flüssigkeiten, nämlich Chlorkaliumlösung (51 Proc.), Chlornatriumlösung (93 Proc.), Alkohol (121 Proc.) beträchtlich grössere Zunahmen. Die von Hrn. Weber ausgesprochene Folgerung trifft also nicht mehr zu; sie kann aber auch, selbst unter Annahme von Strömungen, nicht allgemein zutreffen, weil die Stärke der Strömungen nicht von der Zähigkeit allein abhängt. Hr. Weber hebt dies letztere in seiner Entgegnung hervor, zieht daraus aber nicht die nothwendige Consequenz, dass seine oben erwähnte Folgerung, — weil nur ausnahmsweise bestehend —, nicht als Beweis für ihren Vordersatz dienen kann.

Hohenheim, November 1880.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XI.

*I. Ueber Bewegungsströme am polarisirten Platina;
von H. Helmholtz.*(Aus den Monatsber. d. k. Acad. d. Wiss. zu Berlin, vom 11. März 1880;
mit einigen erläuternden Zusätzen mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Meine unter dem 7. Februar 1879 der Academie mitgetheilten Betrachtungen über die capillar-electrischen Phänomene veranlassten mich zu untersuchen, inwieweit ähnliche Vorgänge bei den Bewegungen einer electrolytischen Flüssigkeit längs polarisirter Platinplatten statt fänden. Dass bei solchen Bewegungen starke Veränderungen der Stromstärke vorkommen, war seit alter Zeit bekannt. Ich habe der Academie schon am 26. Nov. v. J. über diese Versuche berichtet.

Dabei mischten sich aber verschiedene, bisher noch nicht eingehend untersuchte Einflüsse ein, die, wie mir scheint, hauptsächlich durch Eintritt und Ausscheiden occludirten Wasserstoffs in das Platina bedingt sind, zum Theil auch durch die Widerstandsänderungen, welche die Fortführung der Jonen in der Flüssigkeit hervorbringt. Diese Vorgänge erforderten noch eine besondere Untersuchung, ehe die ziemlich verwickelten Wirkungen der Flüssigkeitsströmung unter einheitliche Gesichtspunkte gebracht werden konnten. Im Folgenden gebe ich eine Zusammenfassung der von mir gefundenen Ergebnisse.

Methoden der Beobachtung.

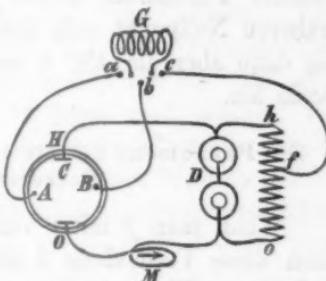
Es handelte sich darum, die Wirkungen, welche die Polarisation jeder einzelnen Electrode hervorbringt, unabhängig von der gleichzeitigen Polarisation der andern Electrode zu untersuchen. Dabei mussten Verunreinigungen der electrolytischen Flüssigkeit auch mit den minimalsten Mengen solcher Metalle, die durch Wasserstoff reducirt oder durch Sauer-

stoff als Superoxyde niedergeschlagen werden können, vermieden werden.

Die folgenden Versuche sind angestellt an Electroden von Platindraht (0,5 mm dick, 60 mm lang, in Glas eingeschmolzen, wo sie die Flüssigkeitsoberfläche schnitten), welche in Wasser, das mit Schwefelsäure ein wenig säuerlich gemacht war, tauchten. Die einem solchen Drahte entgegengestellte zweite Electrode bestand in einzelnen Versuchsreihen, wo der Platindraht hauptsächlich als Kathode gebraucht wurde, aus Zinkamalgam, welches unter diesen Umständen keine Polarisation annimmt und bei den schwachen Strömen, die gebraucht wurden, nur sehr langsam Zink an die Flüssigkeit abgibt. In vielen anderen Versuchsreihen wurde dagegen statt einer einfachen zweiten Electrode ein Paar von Platinplatten gebraucht, zwischen denen dauernd durch zwei Daniells ein schwacher, Wasser zersetzernder Strom unterhalten wurde. Diese beiden letzteren waren ohne Thonzelle und so eingerichtet, dass man durch tägliches Zugessen von etwas mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser die Schicht entfernen konnte, in der die unten stehende schwere Kupfervitriollösung in das darüber stehende saure Wasser diffundierte. So war es möglich, die beiden Elemente viele Monate lang fortdauernd wirken zu lassen und in unverändertem Zustande zu erhalten. Die Batterie war ausser durch die beiden Platinplatten in der Flüssigkeit auch noch durch einen Widerstand von 2000 Quecksilbereinheiten (Siemens'sche Widerstands-scalen) geschlossen, und von einer beliebig veränderlichen Stelle dieser Nebenleitung eine metallische Leitung durch ein kleines, schnell bewegliches und schnell gedämpftes Thomson'sches Galvanometer zu der drahtförmigen Platin-electrode geführt. Da durch die fortlaufend, wenn auch unsichtbar vorgehende Wasserzersetzung jede Spur einer hinzukommenden anderen Polarisation der grossen Platinplatten bald ausgeglichen wird, und die Draht-electrode ausserdem wegen ihrer kleinen Oberfläche eine erhebliche Polarisation annehmen kann, ehe diese auf der etwa 50 mal grössern Oberfläche der wasserzersetzenden Platten merklich wird: so verhielt sich in der That diese Combination so, als wäre das Paar der Platinplatten eine unpolarisirbare Electrode, welche frei von dem Nachtheile war, die Zusammen-

setzung der Flüssigkeit durch Auflösung oder Niederschlag zu verändern. Nur muss vermieden werden, in der Umgebung der Wasserstoffplatte Wasserströme zu erregen. Die vergleichbaren Versuche, welche mit dieser Combination ausgeführt wurden, gaben ganz die gleichen Resultate, wie die mit dem als Anode unpolarisirbaren Zinkamalgam. Mittelst der genannten Nebenschliessung konnte man jeden beliebigen Werth electro-motorischer Kraft zwischen jenen beiden Platinplatten und dem Electrodendrahte wirken lassen. Gewöhnlich wurde noch ein zweiter gleicher Electrodendraht *B* angewendet und fort dauernd ähnlichen electromotorischen Kräften wie *A* ausgesetzt, theils um beide Electroden auch gegeneinander gesetzt durch das Galvanometer zu verbinden und die Ströme bei Erschütterung der einen oder andern im stromlosen Zustande zu beobachten, theils um die eine von ihnen etwas geänderten Bedingungen auszusetzen, während die andere in unverändertem Zustande blieb, und dadurch den Einfluss solcher Veränderungen unabhängig von sonstigen Störungen festzustellen. Das Schema der Leitungen war also das bei-stehende:

C ist ein grosses, rundes Glasgefäß mit dem sauren Wasser gefüllt, *H* und *O* sind die beiden Wasser zersetzen-den Platinplatten, *A* und *B* die beiden Drähte, *D* die beiden Daniells, *oh* die Scala von 2000 Widerstandseinheiten, *Aa*, *Bb*, *fc* die zum Galvanometer *G* führenden Drähte. Je nach der gewählten Verbindung konnte gleichzeitig *A* und *B* über *c* und *f* mit der Batterie verbunden werden, wobei das Galvanometer entweder in *Aac* oder in *Bbc* lag, oder die Leitung war *AaGbB*, wobei die etwa bestehenden Differenzen des Zustands von *A* und *B* sich geltend machen. Zur Controle der Stromstärke des Wasser zersetzen-den Stroms war noch ein Multiplikator *M* inden Zweig *OD* eingeschaltet. Der Widerstand der beiden Daniells mit den Verbindungsdrähten zur Scala *oh* betrug im Mittel 72 S. Der Strom durch die Flüssigkeit war



theils wegen der Polarisation der Platten *H* und *O*, theils wegen des grossen Widerstands der Flüssigkeit so geschwächt, dass die Unterbrechung desselben die Stromstärke im Zweige *oh* kaum beeinflusste. Nimmt man den Mittelpunkt der Scala als Nullpunkt für die in den Zweigen *Af* und *Bf* wirkenden electromotorischen Kräfte \mathfrak{E} und charakterisirt diese durch die Angabe der Widerstandseinheiten *S*, die entweder nach der positiven Seite (Zinkpol) oder nach der negativen (Kupferpol) zwischen *f* und der Mitte liegen, so ist die Grösse von \mathfrak{E} auf Daniells zurückzuführen, wenn man mit 1036 dividirt. Die hier gebrauchten Daniells enthalten Kupfer in concentrirter Kupfervitriollösung und amalgamirtes Zink in schwach angeäuertem Wasser.

In den mit amalgamirtem Zink als zweiter Electrode construirten Ketten wurde die Platte *O* weggenommen und statt *H* das flüssige Zinkamalgam in einem Porcellanschälchen eingesetzt. Ein in das Amalgam eintauchender, von Glas umgebener Platindraht leitete hinaus nach *D* hin. Der dem früheren Nullpunkt sich ähnlich verhaltende Punkt der Scala lag dann aber um 450 *S* mehr nach der negativen Seite der Scala hin.

Die Phänomene der eintretenden und verschwindenden Wasserstoff-Occlusion.

Wenn man *f* mit *o* verbindet, also $\mathfrak{E} = -1000$ macht, dann diese Verbindung 4 bis 8 Tage wirken lässt, um allen occludirten Wasserstoff aus den Drähten *A* und *B* durch Sauerstoffentwickelung an ihrer Oberfläche zu entfernen, und abwartet, bis der anfangs stärkere Strom durch die Drähte nicht weiter sinkt: so entspricht der Draht beim Uebergange zu Werthen von \mathfrak{E} , die zwischen -900 und 0 liegen, ziemlich gut der von Sir W. Thomson ausgegangenen Auffassung, wonach bei einer zur Wasserzersetzung unzureichenden electromotorischen Kraft die Oberfläche einer Electrode sich wie ein Condensator von äusserst geringer Dicke des isolirenden Mediums verhält. Das heisst: bei jeder Verringerung der electromotorischen Kraft zwischen diesen Grenzen erfolgt eine kurz dauernde negative Schwankung der Stromstärke, bei jeder Ver-

stärkung eine ebenso kurz dauernde positive Schwankung, die schon nach 2 bis 3 Minuten fast vollständig wieder verschwunden ist. Allerdings bleibt ein sehr geringer negativer (anodischer) Strom dauernd bestehen, der wohl als ein von den im Wasser aufgelösten Gasen (unter denen auch Wasserstoff von der Platte H ist) herrührender Convectionsstrom zu deuten ist.

Der Vorgang ändert sich, wenn man die Grenze $\mathfrak{E} = 0$ überschreitet und zu positiven Werthen übergeht. Es treten positive Ströme auf, die schon bei $\mathfrak{E} = 200$ eine viel bedeutendere Intensität erlangen als alle bisher erwähnten Ströme und nicht mehr schnell verschwinden, sondern Stunden lang anhalten unter langsamer Abnahme ihrer Stärke. Während also vorher von $\mathfrak{E} = -800$ bis $\mathfrak{E} = +100$ die Grenzen -10 und $+10$ an der Scala des Galvanometers bei den $100\ S$ betragenden Verschiebungen in der Lage des Abzweigungspunktes f an der Scala *oh* rückwärts und vorwärts kaum für einige Minuten überschritten waren, tritt nun eine Ablenkung von $+120$ ein, die nach 4 Stunden erst auf $+30$ gesunken ist. Nach 24 Stunden ist aber auch dieser Strom wieder auf etwa $+10$ zurückgegangen und sinkt langsam noch weiter. Da anderthalb Daniells zur schwächsten dauernden Wasserzersetzung nötig sind, so kann eine Ausscheidung freien Wasserstoffs an dem Platindraht bei den hier angewandten electromotorischen Kräften noch nicht stattfinden, und ich schliesse deshalb, dass die starke Steigerung des Stromes von der Aufnahme und Occlusion des Wasserstoffs in das Platina herrührt. Wenn H von O sich scheidend in enge Verbindung mit dem stark negativen Pt tritt, wird für diese Scheidung keine so grosse Arbeit nötig sein, als um unverbundenes H von O zu scheiden. In der That ist das Quantum Wasserstoff, welches hierbei dem Platina zugeführt wird, nicht unbeträchtlich. Ein Strom, der an dem von mir gebrauchten Galvanometer 100° Ablenkung gibt, liefert in der Stunde $16,4$ cmm Wasserstoff. Graham's Angaben über die Menge H , welche vom Platina aufgenommen werden können, sind wohl zu niedrig ausgefallen, da man, wie ich gefunden, Tage lang warten muss, ehe die Sättigung vollständig ist. Die von ihm angegebene Grösse der Occlusion

würde in der That ein Strom von 72° meines Galvanometers in einer Stunde liefern können.

Nachdem der erste starke Strom der beginnenden Wasserstoffbeladung des Platina nachgelassen hat, tritt eine eigenthümliche, von dem bisher beobachteten Verhalten galvanisch polarisirter Metalle abweichende Erscheinung ein, wenn man vorübergehend grössere electromotorische Kräfte einwirken lässt. Bei der Rückkehr auf die früher gebrauchte Kraft, $E = + 200$, tritt nämlich nun nicht eine Schwächung des früheren Stromes, sondern nach einem schnell vorübergehenden negativen Ausschlage im Gegentheil eine sehr erhebliche Steigerung bis zu 70 oder 90 Scalentheilen ein, die aber schneller verschwindet als der frühere Strom von 120° . Neue Verstärkung lässt sich als Nachwirkung neuer vorübergehender Einführung grösserer electromotorischer Kräfte erzielen, doch werden die Nachwirkungen immer kleiner und weniger dauernd, je öfter man den Versuch wiederholt. Es genügt schon eine Steigerung des Werthes E um 200 unserer Widerstandsscalae auf 2 Minuten, um die Erscheinung sichtbar zu machen; stärkere und längere Steigerungen machen sie stärker. Sie zeigt sich in ähnlicher Weise, nur weniger ausgesprochen, wenn man, ohne sich zu lange bei $E = + 200$ aufzuhalten, zu stärkeren Kräften bis $E = 500$ übergeht, wo die dauernde Wasserersetzung beginnt; in schwachem Maasse und zögernd tritt sie auch noch bis $E = 800$ ein, nachdem man auf kurze Zeit $E = 900$ oder $E = 1000$ geschlossen hatte. Sie fällt aber fort, wenn man starke kathodische Kräfte so lange hat wirken lassen, bis der Strom sich nicht weiter verändert, was erst eintreten kann, wenn das Platina mit Wasserstoff gesättigt ist. Ich habe in einem Falle die Kraft $E = 1000$ vierzehn Tage dauernd auf den Draht wirken lassen, um dieses Ziel möglichst vollständig zu erreichen. Der Strom fiel allmählich auf weniger als die Hälfte der Stärke, die er in den ersten Stunden hatte. Als ich dann in kleinen Stufen von je 100 S in den electromotorischen Kräften abwärts oder dazwischen gelegentlich auch wieder aufwärts ging, traten bei jedem Schritt abwärts vorübergehende negative, bei jedem Schritt aufwärts vorübergehende positive Ausschläge von mässiger Stärke und

etwa 2 Minuten Dauer auf, nach denen der Strom bald in eine für jeden Werth von E constante Intensität überging. Nur als ich die Grenze der Wasserzersetzung abwärts schreitend erreichte, bei $E = 500$, trat ein starker negativer Ausschlag bis über -100° auf, der 5 Minuten negativ blieb und erst nach etwa 10 Minuten die Gleichgewichtslage von $+25$ erreichte, auf der er blieb. Von da ab abwärts bis $E = -100$ stellte sich der Magnet dauernd ganz in die Nähe des Nullpunktes, schwachen Convectionsströmen durch aufgelösten Sauerstoff entsprechend.

Beim weiteren Rückschreiten zu negativen electromotorischen Kräften treten nun ziemlich anhaltende Ströme auf, welche viel höhere Intensität haben, als die im Anfang erwähnten, die bei denselben Kräften entstehen, wenn das Platin lange mit Sauerstoff beladen gewesen ist. Die Ursache dieser Ströme ist zweifellos in dem Umstände zu suchen, dass occludirtes H allmählich zur Oberfläche des Platin dringt und sich mit dem von der electromotorischen Kraft herangedrängten O des Electrolyten vereinigt. Damit scheint mir auch die charakteristische Weise zusammenzuhängen, wie unter diesen Umständen sich der Strom bei Einschaltung eines grossen Widerstands verhält. Wenn nämlich die Menge der möglichen electrolytischen Zersetzung wesentlich abhängt von einem langsam vor sich gehenden Diffusionsprocess, dessen Schnelligkeit von der Stromstärke unabhängig ist, so wird auch die Stromstärke, ganz unabhängig von dem eingeschalteten Widerstande, nur so weit steigen können, als die Menge der electrolytisch fortzuschaffenden Producte erlaubt. Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Stromstärke verschwindend klein ist, verglichen mit der, welche die Kraft E im gleichen Widerstande ohne Polarisation erregen würde.

In der That zeigte sich bei den zuletzt beschriebenen Strömen (z. B. $E = -500$, $J = -10$), dass bei plötzlicher Einschaltung eines Widerstands von $10\,000\ S$ in AGf der Magnet nur einen momentanen Ruck nach abwärts macht und dann wieder auf derselben Stelle steht, wie vorher; als wenn der Widerstand der Stromleitung unendlich gross gegen den eingeschalteten Widerstand wäre. Der kurze Ruck zeigt nur die Aenderung der condensatorischen Ladung der Oberfläche.

an, da die der Stromstärke entsprechende Potentialdifferenz in dem Zweige *Af* durch die Erhöhung seines Widerstands bei gleichbleibender Stromstärke wachsen muss.

Es ist bekannt, dass Widerstandsbestimmungen an Ketten, welche polarisierte Platten enthalten, gewöhnlich daran scheitern, dass auch die kürzeste Verstärkung oder Schwächung des Stroms den Zustand der Platten verändert, sodass man bei Rückkehr zu den früheren Bedingungen nicht mehr dieselbe Stromstärke wie vorher findet.

Dagegen kann man ziemlich gute Widerstandsbestimmungen an dem mit O beladenen Draht, wie an einem constanten Batterieelement machen, wenn man Wasser zersetzungende Stromkräfte ($E = -1000$) braucht und abwartet, bis alle Wasserdampfreste im Drahte verschwunden sind. Ich erhielt für den Widerstand des durch *Aa Gcf* gehenden Stromes dann Zahlen, die bis zu 1400 *S* sanken.

Andererseits wird auch bei möglichst vollständiger Wasserdampfbeladung und Wasser zersetzen den Stromkräften der Zustand des Drahtes constant genug, dass man Zeit hat, mit dem sehr beweglichen Thomson'schen Galvanometer die Ablesung bei Einschaltung eines Widerstandes zu machen, ohne nachher bei Ausschaltung desselben den früheren Zustand verändert zu finden. Dabei ergaben sich aber für denselben mit H beladenen Platindraht Widerstände, die bis zu 10000 *S* stiegen. Dieser Unterschied wird darauf zurückzuführen sein, dass bei anodischen Strömen sich Säure um den Draht sammelt und das Leitungsvermögen der Flüssigkeit verbessert, bei kathodischen Strömen dagegen die Flüssigkeit um den Draht saurefrei und schlecht leitend werden muss. Da der Hauptwiderstand der Flüssigkeit in der nächsten Nachbarschaft des dünnen Drahtes liegt, so muss die Beschaffenheit dieser Flüssigkeitsschichten einen sehr erheblichen Einfluss auf den gesammten Widerstand haben.

Einfluss der Strömung des Wassers längs polarisirter Platinflächen.

Die hierher gehörigen Versuche sind meist an den dünnen Platindrähten angestellt worden, die oben als Electroden be-

schriften wurden, indem ich sie durch leichtes Klopfen mit einem Glasröhren erschütterte. Die Erfolge sind regelmässiger, als man vielleicht nach der dabei nicht zu vermeidenden Unregelmässigkeit der mechanischen Bewegung erwarten sollte. Die electrische Wirkung nähert sich nämlich schnell einer Grenze, über die sie durch stärkere Bewegung nicht mehr hinausgetrieben wird. Um länger dauernde Wirkungen zu erzielen, habe ich die Electroden auch in einzelnen Versuchsreihen an einem electromagnetisch bewegten Neef'schen Hammer befestigt, dessen Bewegungen sie mitmachten. In andern Versuchen habe ich die Flüssigkeit aus engen Röhren in das weitere Gefäss strömen lassen und die Electrode in die Mündung des Rohres eingelegt. Die Ergebnisse wurden dadurch nicht wesentlich geändert.

Wir haben zu unterscheiden den primären Strom, welcher vorhanden ist, ehe die Electroden erschüttert werden, und den Erschütterungsstrom, welcher hinzukommt, wenn die Electroden in Bewegung gesetzt werden.

Die Richtung dieser Ströme bezeichne ich immer in Beziehung auf den erschütterten Draht. Je nachdem dieser Kathode oder Anode des Erschütterungsstroms ist, nenne ich letztern kathodisch oder anodisch.

Die von mir über die Erschütterungsströme gewonnenen Ergebnisse lassen sich nunmehr in folgende Regeln zusammenfassen:

- 1) Beim Bestehen eines starken kathodischen primären Stromes sind die Erschütterungsströme immer von derselben Richtung und verstärken den schon bestehenden Strom.
- 2) Bei bestehenden anodischen oder schwach kathodischen Strömen sind die Erschütterungsströme anodisch mit einer sub 4) erwähnten Ausnahme.
- 3) Wasserstoffbeladung der oberflächlichen Schichten des Platina begünstigt in der Regel das Auftreten anodischer Erschütterungsströme. Diese sind am stärksten, wenn man stark mit Wasserstoff beladenes Platina unter Einwirkung anodischer electromotorischer Kräfte bringt. Die Grenze zwischen Stromstärken, welche anodische und kathodische Erschütterungsströme geben, liegt für wasserstoffarmes

Platina bei schwächeren kathodischen Strömen, als für wasserstoffreiches.

4) Wenn man den primären Strom aufhören macht, was am zweckmässigsten dadurch erreicht wird, dass man zwei gleiche und gleichartig behandelte Electroden durch den Multiplikator verbindet, so erhält man der Regel nach anodische Erschütterungsströme, die um so stärker ausfallen, je stärker die Electroden mit Wasserstoff beladen sind. Wasserstoffarme Electroden geben nur bei starker Sauerstoffpolarisation deutliche anodische Erschütterungsströme, wasserstoffreiche dagegen sehr starke, selbst wenn sie unmittelbar vorher, während der Strom noch dauerte, starke kathodische gaben. Doch beobachtet man bei den stärksten Graden der Wasserstoffbeladung auch das Gegentheil: dass nämlich zuerst unmittelbar nach dem Aufhören des primären Stromes die ersten Erschütterungen noch kathodische Ströme geben, denen dann bei folgenden Erschütterungen anodische folgen; und dass endlich nach sehr lange fortgesetzter starker Wasserstoffbeladung dauernd nur kathodische Erschütterungsströme zu Stande kommen. Die erst erwähnten vorübergehenden kathodischen Ströme werden als herrührend von starker Wasserstoffbeladung der oberflächlichen Schichten des Platina aufgefasst werden können, welche, wenn die tieferen Lagen noch nicht mit Wasserstoff gesättigt sind, schnell abnimmt durch Wanderung des Wasserstoffs in grössere Tiefe.

Ein durch Erschütterung hervorgerufener Strom gibt selbst nach längerer Dauer keinen Rückschlag in die entgegengesetzte Ablenkung, wie es die durch die Änderung des Widerstandes oder der electromotorischen Kraft bei polarisierten Platten hervorgerufenen Änderungen der Stromintensität in der Regel thun. Für die Erklärung der Ursachen dieser Ströme ergibt sich daraus die wichtige Folgerung, dass sie nicht zu Stande kommen durch beschleunigtes Eintreten irgend einer der Veränderungen, die der polarisirende Strom auch in der Ruhe hervorgebracht hätte. Nur eine Ausnahme von der genannten Regel habe ich gefunden. Nämlich an der oben besprochenen Grenze zwischen anodischen und kathodischen Erschütterungsströmen bei mässigen kathodischen Stromstärken sieht man,

dass während des Schüttelns selbst eine kleine anodische Abweichung, nachher eine kleine kathodische eintritt.

Die mässig stark mit Wasserstoff beladenen Platten zeigen also ein verschiedenes Verhalten, je nachdem ein primärer Strom in sie eintritt oder nicht. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass ein starker kathodischer Strom die Säure aus der Nähe der Electrode wegführt und schlecht leitende Schichten bildet. Werden diese weggespült, so muss erhöhte Stromintensität eintreten. Diese bildet den kathodischen Erschütterungsstrom.

Bei den anodischen Strömen finden wir nichts Entsprechendes; in der That wird die Vertauschung eines kleinen Theils des Widerstandes (nämlich der stärker sauren Flüssigkeit um die Electrode) mit einem etwas grössern Widerstande nicht so viel wirken, als der entgegengesetzte Fall.

Sehen wir von dieser Complication ab, so finden wir, dass wenn die Erschütterung den Widerstand nicht verändert, wasserstoffreiche Drähte kathodische Erschütterungsströme geben, mässig mit Wasserstoff beladene stark anodische, wasserstoffarme schwach anodische.

Bei einer gewissen Stärke der kathodischen Ströme kämpft gleichsam derjenige Einfluss, welcher in der Ruhe anodischen Strom erregt, gegen die Verminderung des Widerstandes, welche kathodischen Strom giebt. Die letztere Änderung wird langsamer ausgeglichen, die erstere schneller, was sich durch den Verlauf dieser Ströme in der beschriebenen Weise zu erkennen giebt.

Theoretische Betrachtungen.

Um die hier beschriebene verwickelte Reihe von Erscheinungen unter zusammenfassende Gesichtspunkte zu ordnen, erlaube ich mir eine Hypothese über die Vorgänge bei der Electrolyse vorzutragen, die sich an meine früher schon aufgestellte Hypothese¹⁾ über die Natur der galvanischen Kraft anschliesst. Ich habe dieselbe seit 1871 in meinen Vorlesungen über Physik wenigstens nach ihren wesentlichen Grundzügen

1) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. p. 48 ff. Berlin 1847.

vorgetragen, bisher aber keine Veranlassung gehabt in meinen wissenschaftlichen Abhandlungen weiter darauf einzugehen, da ich es für ein wesentliches Erforderniss der wissenschaftlichen Methodik halte, dass man die theoretischen Voraussetzungen nicht weiter specialisiert, als es der vorliegende Gegenstand fordert. In meinen bisherigen Arbeiten über galvanische Polarisation genügte aber das Gesetz von der Constantz der Energie. Dieses Verfahren hat Missverständnisse hervorgerufen, und theils deshalb, theils des vorliegenden Gegenstandes wegen, der eine weitere Specialisirung der theoretischen Hypothesen verlangt, gehe ich auf diese letztere ein.

Ich gehe aus von der l. c. gemachten Voraussetzung über die Ursache der Elektricitätsvertheilung in metallischen Leitern, wonach jeder Substanz, welche metallisch leiten kann, ein verschiedener Grad von Anziehung gegen die beiden Electricitäten zukommt. Ich halte dabei die Voraussetzung fest, dass wo $+E$ austritt, ein gleich grosses Quantum $-E$ eintritt, und umgekehrt. Dann ist nur nöthig von der auf $+E$ wirkenden Kraft zu sprechen. Ist die Arbeit, welche durch diese Anziehungskräfte geleistet wird, beim Uebergange der electrostatischen Einheit positiver Electricität aus irgend einem als Norm dienenden Metall vom Potential Null in das Innere des Metalls M gleich G_m zu setzen und die Potentialfunction im letzteren gleich φ_m , so ist zwischen zwei Metallen, die wir durch die Indices z und c unterscheiden wollten, electrisches Gleichgewicht, wenn

$$\varphi_z - G_z = \varphi_c - G_c.$$

Die Constanten G bestimmen also die Ordnung und Entfernung der Metalle in der Volta'schen Spannungsreihe. Sie wachsen, wenn man von den edlen zu den leicht oxydiren Metallen fortgeht, und da wir für dieselben einen Namen brauchen, schlage ich vor, sie als die Galvanischen Werthe der Metalle zu bezeichnen. Den Nullpunkt ihrer Scala können wir beliebig wählen. Wir wollen vorläufig diesen dem Metall im Electrometer beilegen, welches die Electricität der zu untersuchenden Körper aufzunehmen hat und anziehend oder abstoßend auf die Theile von unveränderlicher Ladung wirkt (Metall der Quadranten im Quadrantenelectrometer). Dann sind

die Grössen $\varphi_z - G_z$ und $\varphi_e - G_e$ gleichzeitig die Potentialwerthe, welche die beiden Metalle durch metallische Leitung den betreffenden Theilen des Electrometers mittheilen.

Um Faraday's electrolytisches Gesetz zu erklären, nehme ich an, dass in jeder electrolytisch zerlegbaren Verbindung jeder Valenzwerth des Kation mit einem Aequivalent positiver Electricität, und jeder Valenzwerth des Anion mit einem Aequivalent negativer Electricität verbunden sei. Jede Bewegung von Electricität in der Flüssigkeit geschieht nur in der Weise, dass die Electricitäten haftend an ihren Jonen sich fortbewegen. Da die schwächsten vertheilenden electricischen Anziehungskräfte ebenso vollständiges Gleichgewicht der Electricität im Innern von electrolytischen Flüssigkeiten erzeugen, wie in metallischen Leitern: so ist anzunehmen, dass der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Jonen keine anderen (chemischen) Kräfte entgegenstehen, als allein ihre electricischen Anziehungs- und Abstossungskräfte. Mit $+E$ beladene H-Atome, die sich an einer Seite der Flüssigkeit gesammelt haben, der ein negativ geladener electricischer Leiter genähert ist, sind also nicht als „freier Wasserstoff“ aufzufassen, sondern noch als chemisch gebundener. In der That werden sie, so wie der negative Leiter entfernt wird, sich ohne in Betracht kommende Arbeitsleistung wieder mit den Sauerstoffatomen, die die Träger der entsprechenden Aequivalente negativer Electricität sind, vereinigen.

Damit eine Anzahl positiver Jonen electricisch neutral und chemisch unverbunden ausscheide, muss die Hälfte davon ihre Aequivalente $+E$ abgeben und dafür die entsprechenden $-E$ aufnehmen. Dieser Vorgang ist mit grossem Arbeitsaufwand verbunden und constituirt die definitive Trennung der vorher bestandenen chemischen Verbindung.

In der That ist bekanntlich der durch die Verbindungs-wärme gemessene Betrag dieser Arbeit wenigstens bei stark verdünnten Lösungen, in denen keine Nebenprocesse in Betracht kommen, für jedes basische Atom charakteristisch und unabhängig von der Art der gleichzeitig in der Flüssigkeit vorhandenen sauren Molekülen. Das Gleiche gilt für die letztern unabhängig von den ersten. Säurehydrate sind dabei als

Wasserstoffsalze zu behandeln. In reinem Wasser und in Lösungen von Alkalihydraten scheint $(+ H)(- O -)$ das Anion zu sein, welches neutralisiert, etwa in der Form $(+ H)(- O -)$ $(+ O -)$ $(+ H)$, als Wasserstoffsperoxyd ausscheidet oder basische Superoxyde bildet.

Ist die electrolytische Flüssigkeit in Berührung mit zwei Electroden von ungleichem electrischem Potential, so tritt zunächst Ansammlung von Atomen des positiven Jon an der negativen Platte, des negativen an der positiven ein, bis im Innern der Flüssigkeit die Potentialfunction einen constanten Werth erreicht hat. Wenn sich positiv beladene Atome längs der äussern Seite der Electrodenfläche sammeln, werden an deren innere Seite die entsprechenden Quanta negativer Electricität herangezogen, und es wird sich eine electrische Doppelschicht ausbilden müssen, deren Moment so lange zunimmt, bis die an den beiden Electroden gebildeten Doppelschichten ausreichen, den zwischen ihnen durch die electromotorische Kraft der Kette gesetzten Sprung des Potentialwerthes herzubringen. Ich habe schon in meiner Mittheilung vom 27. Februar 1879¹⁾ im Anschluss an die von Sir W. Thomson dafür gegebenen Beweise hervorgehoben, dass hierbei Molecularkräfte von sehr kleinem, aber endlichem Wirkungsbereich eingreifen müssen, weil sonst die Entfernung der beiden Schichten voneinander unendlich klein und die der Ansammlung entsprechende Arbeit der electrischen Fernkräfte unendlich gross werden würde. Im vorliegenden Falle ist mindestens die eine Schicht an ponderable Atome gekettet, und die Doppelschicht wird deshalb endliches Moment behalten und einen Condensator von ausserordentlich grosser Capacität darstellen. So lange keinerlei chemische Processe die Menge der angesammelten Electricitäten verändern, ist in einem solchen Falle das Potential der Flüssigkeit zwischen den beiden Electroden dadurch bestimmt, dass die gleichen Mengen von $+ E$ und $- E$ gebunden an ihre Jonen, sich an den beiden Electroden angesammelt haben und dadurch die relative Dicke der beiden entsprechenden Hälften der Doppelschichten bestimmt ist.

1) H. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 338. 1879.

Bezeichnen wir mit E die Menge der angesammelten Electricität, mit F_1 und F_2 die Oberflächen der beiden Electroden, mit C_1 und C_2 die Capacitäten der Flächeneinheiten (welche möglicher Weise Functionen der Dicke der Schicht sind), mit φ_1 , φ_2 und φ_0 die Potentialwerthe der beiden Metallplatten und der Flüssigkeit, so wird Gleichgewicht sein, wenn:

$$(1) \quad E = F_1 \cdot C_1 \cdot (\varphi_1 - \varphi_0), \quad E = F_2 \cdot C_2 \cdot (\varphi_0 - \varphi_2)$$

$$(1a) \quad \varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A$$

wo mit A die electromotorische Kraft der Kette bezeichnet ist. Daraus ergibt sich:

$$(1b) \quad \left\{ \begin{array}{l} E \left\{ \frac{1}{F_1 C_1} + \frac{1}{F_2 C_2} \right\} = A + G_1 - G_2 \\ \varphi_1 - \varphi_0 = (A + G_1 - G_2) \frac{F_2 C_2}{F_2 C_2 + F_1 C_1} \\ \varphi_0 - \varphi_2 = (A + G_1 - G_2) \frac{F_1 C_1}{F_1 C_1 + F_2 C_2} \end{array} \right.$$

Durch diese Bedingungen ist der Gleichgewichtszustand vollständig bestimmt. Um denselben herzustellen, müssen die Quanta $+E$ der Kathode und $-E$ der Anode zufliessen. Da die electrischen Doppelschichten einander sehr nahe und infolge dessen die Capacitäten C sehr gross sind, so erscheint diese Electricitätsbewegung als ein nicht ganz unbedeutender, aber schnell vergänglicher Strom. Die beschriebene Ladung der Platten können wir als die condensatorische bezeichnen. Können die beiden Platten mit Beseitigung der zwischen ihnen herrschenden electromotorischen Kraft leitend verbunden werden, so tritt ein ebenso grosser Rückstrom ein. Uebrigens sind sie stromlos, wenn ihre Ladungen ausgebildet sind und an ihnen keine Processe stattfinden, welche einen Theil der Electricität der Grenzschichten beseitigen können. Zu solchen Processen gehören:

1) **Electrolytische Abscheidung** der Jonen aus der Flüssigkeit, wobei jene electrisch neutral werden, indem die Hälfte derselben ihr Aequivalent E abgibt und dafür das entgegengesetzte aufnimmt. Dabei kommt theils electrische, theils molekulare Arbeit in Betracht. Die erstere besteht an der Kathode darin, dass eine Menge $-E$ aus dem Potential der Kathode in das der Flüssigkeit übertragen wird, die molekulare haupt-

sächlich darin, dass die an das Kation gebundenen Aequivalente $+E$ losgelöst und dafür Aequivalente $-E$ eingeführt werden, woneben ausserdem die schwächeren durch die Auflösung und die Aenderung des Aggregatzustandes gesetzten Arbeitsleistungen in Betracht kommen. Bezeichnen wir diese gesamtheitliche molekulare Arbeit für die Einheit $+E$ mit K_1 , so ist die zu leistende Arbeit für die Einheit an die Kathode übergehender $+E$

$$\varphi_1 - G_1 + K_1 - \varphi_{0,1}.$$

Mit $\varphi_{0,1}$ ist der Werth des Potentials in der Flüssigkeit bezeichnet dicht an der Aussenseite der electrischen Doppelschicht.

So lange diese Grösse positiv ist, wird der Uebergang nicht erfolgen, wohl aber, wenn sie negativ zu werden anfängt.

Der grösste Werth der Potentialdifferenz, der an einer Kathodenfläche eintreten kann, ist also:

$$(2) \quad \varphi_1 - \varphi_{0,1} = G_1 - K_1.$$

Sobald diese Grenze überschritten wird, fängt die electrolytische Action an.

Aehnliche Betrachtungen gelten für die Anode.

Die Art des Vorgangs, dessen Arbeit durch die Grösse K gemessen wird, kann übrigens verschieden sein, je nachdem das betreffende Kation sich einfach ausscheidet, entweder wie ein galvanoplastisch niedergeschlagenes Metall, oder in der Flüssigkeit gelöst bleibt, aber nicht mehr als positiver Bestandtheil eines Salzes, sondern als electrisch neutrale freie Verbindung. So namentlich der Wasserstoff aus den gewässerten Säuren, der bei langsamer Entwicklung sich in der Flüssigkeit löst und durch Diffusion verbreitet, bei beginnender Uebersättigung der Flüssigkeit dagegen sich als Gas entwickelt. In anderen Fällen ist es nicht das Kation direct, welches neutralisiert und ausgeschieden wird, sondern dieses kann auch ein anderes, seine $+E$ leichter abgebendes Atom aus einer dort bestehenden Verbindung drängen, z. B. Kalium den Wasserstoff des Wassers.

Von den hierbei stattfindenden Umsetzungen kommen jedenfalls diejenigen, welche die den Strom kommende Kraft der Zelle vergrössern oder die treibende verkleinern, wie die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds als nothwendige Glieder

des electrolytischen Proesses in Betracht. Unter den die Wärmeentwicklung vermehrenden Umsetzungen dagegen könnten auch eigentlich secundäre Zersetzung vorkommen, die ohne Zuthun der electrischen Kräfte und ohne Rückwirkung auf diese ablaufen, wie z. B. Zerfall des ausgeschiedenen Wasserstoffperoxyds in Sauerstoff und Wasser, oder des Stickstoffperoxyds N_2O_4 aus der Salpetersäure in salpetrige und Salpetersäure, und der erstern wieder in Salpetersäure und Stickoxyd. Welche unter diesen neugebildeten Verbindungen noch einen erleichternden Einfluss auf die Electrolyse haben, wird durch Specialuntersuchungen über die einzelnen Fälle zu entscheiden sein.

In denjenigen Fällen, wo schon vor der Schliessung des Stromes die für beide Stromrichtungen in Betracht kommenden Jonen in reichlicher Menge und in gut leitendem Zustande vorhanden sind, wird die Gleichung:

$$\varphi - G - \varphi_{0,1} = - K$$

schon vor der Schliessung des Kreises erfüllt sein, und der Eintritt des Stroms hieran nichts ändern; es wird also nach dessen Schliessung keine neue condensatorische Ladung erst gebildet zu werden brauchen. Dies ist der Fall bei den sogenannten constanten Ketten, also wenn ein Metall mit einer dasselbe Metall enthaltenden Lösung in Berührung ist, aus der es als Kation ausscheidet oder in die es als Anion eintritt. Auch, wenn Platin oder Kohle in salpetriger Salpetersäure stehen. Wenn eins von beiden in reiner Salpetersäure steht, wird es wenigstens nicht negativer bei ungeschlossener Kette sein können, als bei geschlossener. Wohl aber würde es möglicher Weise positiver sein d. h. eine Sauerstoffpolarisation haben können. Ebenso wird Kupfer in verdünnter Schwefelsäure vor der Stromschliessung negativ geladen worden sein und Wasserstoffpolarisation haben können, aber positivere Ladung als dem Gleichgewichtszustande entspricht, würde sich nicht halten. Hier ist das Kation Wasserstoff, als Anion aber tritt Kupfer ein. Beide sind verschieden, und es kann deshalb die Differenz des electrischen Potentials und der condensatorischen Ladung eintreten, die dem Unterschiede dieser beiden Jonen entspricht. Somit wird Kupfer in verdünnter Schwefelsäure

als Kathode auch zuerst einen condensatorischen Ladungsstrom zeigen, dessen Stärke schnell schwindet, während derselbe wegfällt, wenn es in einer Lösung von Kupfervitriol steht.

Von dem Zeitpunkt ab, wo an einer der Electroden die Dicke der electrischen Schicht so weit gewachsen ist, dass das dortige Ion sich neutralelectricisch auszuscheiden beginnt, wird an dieser das Moment der electrischen Doppelschicht und daher auch die Potentialdifferenz nicht mehr wachsen können, sondern nur noch an der andern Electrode, bis auch an dieser die Grenze der Zersetzung erreicht ist. Damit dies geschehe, wird nach Gleichungen 2 und 1a:

$$\varphi_1 - G_1 - \varphi_2 + G_2 = A > K_3 - K_1$$

werden müssen.

Dieselben Betrachtungen bestimmen dann auch unmittelbar das Gesetz der Stromstärke in den sogenannten constanten Ketten. Zu den letzteren gehören alle solche, in denen sich schon vor der Schliessung des Stromes das während der Electrolyse bestehende electrische Gleichgewicht zwischen Metallplatte und Flüssigkeit hat herstellen können.

Dann wird, wenn J die Intensität des Stromes, W den Widerstand in der metallischen, w den in der flüssigen Leitung bezeichnet, nach Ohm's Gesetz sein:

$$\varphi_1 - \varphi_2 - G_1 + G_2 - A = - JW$$

$$\varphi_{0,1} - \varphi_{0,2} = + Jw$$

Da nach Gleichung 2:

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} - G_1 = - K_1,$$

$$\varphi_2 - \varphi_{0,2} - G_2 = - K_2,$$

ergibt sich:

$$K_2 - K_1 - A = - J(W + w),$$

d. h. die sonst etwa noch vorhandene electromotorische Kraft A wird um $K_2 - K_1$ verringert. Wenn $A = 0$, ist $K_1 - K_2$ die electromotorische Kraft im Kreise. Diese hängt also nur von der molecularen Arbeit der electrolytischen Zersetzung, die durch die Constanten K gemessen wird, nicht von den galvanischen Werthen G der Electroden ab.

Auf die Erörterung der etwa in der Flüssigkeit vorhandenen electromotorischen Kräfte will ich hier nicht näher ein-

gehen, sondern verweise auf meine frühere Abhandlung vom 26. Nov. 1877.¹⁾

Ist neutraler Sauerstoff in der Flüssigkeit aufgelöst, so wird die Kathode ihre negative Electricität mit den Aequivalenten ($+E$) dieses Elements austauschen können, während der negativ gemachte O sich mit dem herangeführten $+H$ verbindet. Da O jedenfalls geringere Anziehungskraft zum $+E$ hat als H, so wird dadurch die Potentialdifferenz an der Kathode erheblich herabgesetzt, und es wird eine viel schwächere electromotorische Kraft genügen, in diesem Falle einen dauern- den, aber in seiner Intensität durchaus von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs abhängigen Strom zu unterhalten. In der That geschieht dann an der Kathode die Vereinigung von freiem $\pm O$ mit $+H_2$, während an der Anode $\pm O$ aus der Verbindung H_2SO_4 ausscheidet. Dies ergibt die von mir als Convectionsströme bezeichneten Ströme, über welche ich der Academie am 31. Juli 1873²⁾ berichtet habe.

In dieselbe Kategorie gehören eine Menge anderer Fälle, in denen ein das Freiwerden einer der Electricitäten erleichternder Bestandtheil in sehr geringer Menge in der Lösung vorkommt und erst allmählich durch Diffusion herangeschafft wird.

2) Ein zweiter Process, der eine positiv electrische Grenzschicht beseitigt, ist die Occlusion des Wasserstoffs in das Metall der Kathode. Am reichlichsten und schnellsten geschieht dies nach Graham's Entdeckung am Palladium, deutlich nachweisbar aber auch am Platin. Dass der Wasserstoff auch in dieses Metall tief eindringe, ist von Hrn. E. Root³⁾ nachgewiesen worden.

Die von mir oben beschriebenen Versuche lehren, dass Wasserstoff bei Kräften, welche noch nicht zur Wasserzersetzung ausreichen, zur Occlusion kommen kann. Es war dazu eine Potentialdifferenz von etwa ein Daniell gegen die Sauerstoff entwickelnde Anode nötig.

1) Helmholtz, Wied. Ann. 3. p. 201. 1878.

2) Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 483. 1873.

3) E. Root, Berl. Monatsber. 16. März 1876; Pogg. Ann. 159. p. 416. 1876; vgl. auch Crova Mondes 5. p. 210.

Nehmen wir an, dass (+ H) eintreten kann in das Pt, welches um jedes occludirte Wasserstoffatom — *E* ansammelt, so würde bei der Electrolyse Pt in die Verbindung mit dem H₂ einrücken, aus welcher das SO₄ verdrängt wird, und dadurch die chemische Arbeit der Electrolyse verminderd werden. Die Verbindung, in welche hierbei das Platin mit dem Wasserstoff tritt, würde nicht nothwendig als eine chemische nach festen Massenverhältnissen geschlossene zu betrachten sein. Die S. 741 ff. beschriebenen Versuche zeigen aber, dass erst nach Ueberschreitung einer gewissen Grösse der electromotorischen Kraft Wasserstoff in das Platin einzutreten beginnt, dann aber auch gleich in relativ grosser Menge in lang dauerndem und anfangs auch starkem Strom. Hat man diese Beladung, wie sie unter Wirkung der oben mit $\mathfrak{E} = 200$ bezeichneten electromotorischen Kraft eintritt, abgewartet, so tritt bei Steigerung der electromotorischen Kraft bis $\mathfrak{E} = 500$ kein Strom mehr ein, der den Eintritt erheblicher Mengen von Wasserstoff in das Platin anzeigt. Erst wenn man diese Grenze, wo Wasserzersetzung beginnt, überschritten hat, scheinen neue Mengen Wasserstoff einzutreten. Darauf lässt der Umstand schliessen, dass nach langer Einwirkung solcher stärkeren Ströme die geänderte Richtung der Erschütterungsströme bei aufgehobenem primären Strom eine Änderung im Zustande des Metalls anzeigt, und dass beim Abwärtsgehen über die genannte Grenze ($\mathfrak{E} = 500$) sich ein sehr starker und anhaltender anodischer Strom entwickelt, der eine ziemlich erhebliche Menge locker gebundenen Wasserstoffs beseitigen muss. Beim Palladium sieht man unter entsprechenden Umständen eine Wasserstoffentwicklung in Bläschen vor sich gehen.¹⁾ Der bei $\mathfrak{E} = 200$ aufgenommene Wasserstoff entweicht dagegen erst bei schwach negativen electromotorischen Kräften $\mathfrak{E} = -200$, wie man an den dann eintretenden stärkeren und dauernden anodischen Strömen erkennt.

Das Eindringen des Wasserstoffs in das Innere des Metalls müssen wir uns als einen sehr langsam vorschreitenden Process, der im ganzen wohl der Leitung der Wärme in sehr

1) Beobachtung von Hrn. J. Moser.

schlechten Wärmeleitern ähnlich ist, vorstellen. Selbst bei den Drähten von 0,5 mm Durchmesser, die ich angewendet habe, sind mindestens 8 Tage nötig, um annähernd vollständige Sättigung mit Wasserstoff oder annähernd vollständige Reinigung davon zu bewerkstelligen.

Solches mit H beladenes Palladium oder Platina verhält sich dem unveränderten Metall gegenüber im galvanischen Kreise wie ein positives Metall. In Gleichung (2) haben wir gefunden, dass:

$$\varphi_1 - \varphi_{0,1} = G - K = -4\pi\mu,$$

wo μ das Moment der electrischen Doppelschicht an der Grenzfläche bezeichnet, in seinem Vorzeichen entsprechend der in der Flüssigkeit liegenden electrischen Grenzschicht.

Die die chemische Arbeit messende Constante K des Platin, bezogen auf Wasserstoffeintritt, wird jedenfalls wachsen müssen, je mehr Wasserstoff eintritt; im Anfang scheint diese Steigerung aber sehr langsam zu geschehen, da eine grosse Menge eintritt, wenn überhaupt die Grenze der dazu nothwendigen electromotorischen Kraft überschritten ist. Wenn wir dagegen annehmen, dass der galvanische Werth G des Metalls mit steigender Wasserstoffocclusion anfangs schnell wächst, so wird auch die Doppelschicht längs der Oberfläche geändert werden, sodass unter gleichen Umständen ihr in der Flüssigkeit liegender Theil schwächer positiv oder stärker negativ wird. Aus dieser Annahme würde sich zunächst die eigenthümliche Nachwirkung vorausgegangener starker Ströme während des Processes der Beladung mit Wasserstoff erklären. Eine zeitweilig einwirkende stärkere electromotorische Kraft wird H kräftig herandrängen und zunächst eine dünne oberflächliche Schicht des Platina stark damit beladen. Dem entsprechend wird sich an der Aussenseite der Electrodenfläche eine stärker negative Grenzschicht ausbilden. Hört nun bei einer Rückkehr zu einer schwächeren electromotorischen Kraft die starke Zufuhr von H auf, so wird dasselbe aus der äussern Schicht des Metalls in die tiefer gelegenen wasserstoffärmeren hinüber wandern. In dem Maasse, als die äussere Schicht sich des Wasserstoffs entledigt, wird ihre äussere Belegungsschicht auch wieder neue positive Bestandtheile auf-

nehmen müssen, und deren Heranfließen kann sich in der Verstärkung des Stromes ausdrücken. Wesentliche Bedingung für diesen Erfolg wird also sein, dass schneller Abfall der Wasserstoffbeladung gegen das Innere des Metalls stattfinde, sodass das Abfließen nach der Tiefe schnell genug vor sich gehe. Die Wasserstoffsättigung des Metalls wird also noch neu und unvollständig sein müssen. Ausserdem wird die electromotorische Kraft zureichen müssen, den Rücktritt der höhern Beladung aus der Oberfläche des Metalls an das Wasser zu verhindern.

Was die Wirkungen des Flüssigkeitsstroms längs der Oberfläche der Electrode betrifft, so können hier zunächst, wie ich schon oben bemerkt habe, Widerstandsänderungen in Betracht kommen, die durch Wegspülung schlecht leitender Schichten verursacht sind. Als solche betrachte ich die kathodischen Erschütterungsströme, die bei hinreichend intensivem primärem kathodischen Strome auftreten und unmittelbar nach dem Aufhören des letztern in die gegentheilige Richtung umschlagen.

Auf die übrigen Erschütterungsströme, welche bei anodischem, schwach kathodischem oder ganz fehlendem primären Strome eintreten, kann man dieselbe Erklärung anwenden, die ich auf die electrocapillaren und capillarelectrischen Erscheinungen bei der Berührung von Glas und Wasser angewendet habe. Der Wasserstrom verschiebt die der Electrode anliegenden Wasserschichten, in denen das entsprechende Ion mit seinen electrischen Aequivalenten aufgehäuft ist. Dieser bewegliche Theil der electrischen Grenzschicht wird strom-abwärts zusammengedrängt, und wo er eine hinreichende Dicke gewinnt, wird das Ion unter electrischer Neutralisation frei werden. Ist das Ion das Anion der Flüssigkeit (O^-), so wird die Entwicklung desselben $+E$ aus der Electrode austreten machen, unmittelbar nachher wird neues ($-O-$) von der Flüssigkeit her zuströmen und die Doppelschicht wieder herstellen. Beides gibt einen anodischen Strom. Dagegen würde eine Schicht des Kation bei Wasserströmung einen kathodischen Strom geben müssen. Die Erschütterungsströme werden um so stärker werden, je mehr von dem betreffenden Ion

angesammelt, und je näher es der Grenze des Freiwerdens ist; also 1) bei electromotorischen Kräften, die zur dauernden Zersetzung genügen oder beinahe genügen, 2) bei grösserem positiven Werth der galvanischen Constante ($G - K$) für die anodischen Ströme, bei grösserem negativen für die kathodischen Ströme.

Die am Platina beobachteten Erscheinungen entsprechen diesen Voraussetzungen, wenn wir annehmen, dass wasserstofffreies Platina sehr schwach positiv gegen die von mir als Electrolyt gebrauchte sehr verdünnte Schwefelsäure ist, dass das im mässigen Grade mit Wasserstoff beladene Platina einen grössern positiven Werth von ($G - K$) hat, und eine stärkere negative Beladungsschicht in der Flüssigkeit bildet, dass dagegen bei starker Beladung der galvanische Werth G des Wasserstoffplatin ein Maximum erreicht, K dagegen, welches die molecularare Arbeit der eintretenden Occlusion misst, und nach vollendeter Sättigung in den der Entwicklung freien Wasserstoffs entsprechenden Werth übergegangen sein muss, schnell steigt, und das Metall daher eine positive äussere Grenzschicht von (+H) ausbildet.

Nach den hier gemachten Voraussetzungen würden wir durch die Erschütterungsströme, wenigstens bei mangelndem primärem Strome, immer den Sinn der Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit und Metallplatte angezeigt erhalten, indem kathodische Ströme negative Ladung des Metalls, anodische positive Ladung anzeigen.

II. *Ueber den Verlauf der Polarisationsströme;* *von August Witkowski.*

Im Folgenden theile ich einige Versuche mit über den Verlauf der Polarisationsströme, welche ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Helmholtz ausgeführt habe. Es beziehen sich dieselben ausschliesslich auf die Polarisation von Platin-electroden in angesäuertem Wasser, wobei die Gesammt-

widerstände des Schliessungskreises von 2 bis etwa 4000 Q.-E., die electromotorischen Kräfte der primären Kette von 0,1 bis 2 Daniell variirt wurden.

In einigen der bisher ausgeführten Versuche über den Verlauf der Polarisationsströme wurde die Anschauung einer condensatorischen Wirkung der Platinelectroden zu Grunde gelegt, es erscheint jedoch dieselbe nicht geeignet, von sämtlichen vom Versuche gebotenen Umständen genügende Rechenschaft zu geben; ich habe daher zur Deutung der anzuführenden Versuche neben dem Princip der Condensation noch die bei der Polarisation erwiesenermassen auftretenden Diffusionserscheinungen zu Hülfe genommen und glaube behaupten zu dürfen, dass der grössere Theil des unter gewöhnlichen Umständen beobachteten Stromes auf dieselben zurückzuführen sei.

In einer neulich veröffentlichten Arbeit über die Polarisation¹⁾ weist Helmholtz darauf hin, dass ebenso wie zur Wasserzersetzung auch zur Occlusion des Wasserstoffs in den Platinelectroden eine electromotorische Kraft von genügender Grösse (etwas unterhalb eines Daniells) erforderlich sei, man beobachtet in diesem Falle länger andauernde und continuirlich abnehmende Ströme; liegt jedoch die electromotorische Kraft unterhalb dieses Grenzwertes, so erfolge nach Schliessung des Stromkreises nur momentane, auf Condensation hinweisende Ladungsströme. Dies gilt jedoch nur wenn die Platinelectroden sehr vollständig durch schwache, aber lang dauernde Sauerstoffentwickelung depolarisirt wurden, sonst beobachtet man, wie es in meinen Versuchen stets der Fall war, continuirliche Ströme auch bei den kleinsten electromotorischen Kräften. Es erklärt sich das durch die in der Flüssigkeit aufgelösten Gasvorräthe, welche theils von einer Electrode zur andern, theils von den Electroden in die Flüssigkeit hinüber diffundiren.

Man sieht hieraus, dass zum Zwecke einer vollständigen Berechnung des Stromverlaufes verschiedenartige, zum Theil sehr verwickelte Processe beachtet werden müssten. Ich

1) Helmholtz, Berl. Monatsber. 11. März 1880. s. die vorhergehende Abhandlung.

will, da es sich vorzugsweise um die Aufstellung einer zur Vergleichung der Erscheinungen dienlichen Formel handelt, einen derselben näher ins Auge fassen, nämlich die Diffusion des occludirten Wasserstoffs im Innern der Electrode. Es bezeichne i die Intensität des Ladungsstromes zur Zeit t , dann ist $\int_0^t i dt$ proportional und $k \int_0^t i dt$ gleich der gesammten entwickelten Wasserstoffmenge, von der wir uns einen Theil $s\vartheta$ auf der Oberfläche der Electrode, deren Grösse mit s bezeichnet werden möge, abgelagert denken; der andere, $s \int_0^\infty \rho dx$ durchdringt die Platinmasse der Electrode, und zwar, wie mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, nach dem Fourier'schen Gesetze, sodass:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

ist, wobei ρ die Dichtigkeit des Gases im Abstande x von der Oberfläche der Electrode bezeichnet. Man hat daher:

$$k \int_0^t i dt = s\vartheta + s \int_0^\infty \rho dx,$$

woraus durch Differentiation sich ergibt, wenn $\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0$ den Werth des Differentialquotienten für $x = 0$ bezeichnet:

$$i = \frac{s}{k} \frac{d\vartheta}{dt} - \frac{a^2 s}{k} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0.$$

Andererseits hat man nach Ohm: Ri gleich der electro-motorischen Kraft der primären Kette E , vermindert um die Gegenkraft der Polarisation; diese wollen wir proportional mit ϑ annehmen (nach Analogie der F. Kohlrausch'schen Annahme, welcher dieselbe proportional mit der Dicke der Gasschicht setzte); es wird somit:

$$i = \frac{E}{R} - \frac{m\vartheta}{R}.$$

Die beiden Ausdrücke für i liefern eine lineare Differentialgleichung für ϑ , deren Integration:

$$\vartheta = \frac{E'}{m} - c e^{-pt} + a^2 e^{-pt} \int_0^t \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0 e^{pt} dt,$$

wobei zur Abkürzung $p = \frac{mk}{Rs}$ gesetzt wurde, ergibt. Dürfte man $\vartheta = 0$ für $t = 0$ annehmen, so würde sich die willkürliche Constante c leicht bestimmen lassen; diese Annahme wollen wir jedoch vermeiden, da sich im ersten Augenblitc nach der Stromschliessung, für den unsere Gleichungen nicht gelten, eine Gasschicht möglicherweise ausbilden kann. Man findet schliesslich, unter A eine neue Constante verstanden:

$$i = Ae^{-pt} - \frac{ma^2}{R} e^{-pt} \int_0^t \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_0 e^{pt} dt.$$

Was nun die Grenzbedingungen betrifft, für welche $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_0$ zu bilden ist, so ist zunächst klar, dass man $\varrho = 0$ für $t = 0$ zu setzen hat; für $x = 0$ dagegen ist eine veränderliche Dichtigkeit anzunehmen, die von $\varrho = 0$ bis zu einem constanten Werthe $\varrho = \varrho_0$ anwächst. Wir setzen $\varrho = \varrho_0 - \varrho_0 f(t)$ für $x = 0$, wo $f(t)$ eine Function bezeichnet, welche = 1 ist für $t = 0$ und continuirlich bis zum Werthe 0 abnimmt. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung für ϱ ist in diesem Falle:

$$\varrho = \frac{2\varrho_0}{V\pi} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du - \frac{\varrho_0}{2aV\pi} \int_0^t f(u) \frac{x}{(t-u)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-u)}} du.$$

Der erste Theil dieses Ausdrückes liefert für $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_0$ den Antheil:

$$-\frac{\varrho_0}{aV\pi t},$$

gültig für jedes positive t mit Ausnahme von $t = 0$; um den Antheil von $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_0$ zu berechnen, den der zweite Theil liefert, stelle man denselben dar in der Form:

$$F(x) = \frac{2\varrho_0}{V\pi} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} f\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) e^{-u^2} du,$$

und berechne den Coëfficienten von dx in der Entwicklung von $F(dx)$. Beschränkt man sich auf ein Glied der Entwicklung, so findet man dafür:

$$= \varrho_0 \frac{f(t) + t f'(\theta t)}{a V \pi t},$$

wobei θ einen positiven echten Bruch bezeichnet. Dies vorausgeschickt, berechnet man:

$$\begin{aligned} i &= A e^{-pt} + \frac{ma\varrho_0}{RV\pi} e^{-pt} \int_0^t \frac{1}{Vt} e^{pt} dt \\ &\quad - \frac{ma\varrho_0}{RV\pi} e^{-pt} \int_0^t [f(t) + t f'(\theta t)] \frac{1}{Vt} e^{pt} dt. \end{aligned}$$

Setzt man noch zur Abkürzung:

$$\varphi(u) = e^{-u^2} \int_0^u e^{x^2} dx, \quad \frac{a\varrho_0 s}{kV\pi} = \alpha,$$

so kann man einfacher schreiben:

$$i = A e^{-pt} + 2\alpha V p \varphi(Vpt) - \alpha p e^{-pt} \int_0^t [f(t) + t f'(\theta t)] \frac{dt}{Vt} e^{pt}.$$

Dieser Ausdruck stellt den Anteil des Stromes dar, welcher sich auf die Wasserstoffocclusion bezieht; soll er allgemein Gültigkeit erhalten, so ist noch ein Glied $\beta(t)$ hinzuzufügen, welches die Convectionsströme umfasst.

Obige Formel für i vereinfacht sich wesentlich, wenn es sich darum handelt, den Verlauf des Stromes für grössere Werthe der Zeit zu ermitteln. In der That convergiert die Function $\varphi(u)$ für genügend grosse Werthe des Argumentes gegen $\frac{1}{2u}$, wie man sich durch Reihenentwickelung leicht überzeugt; außerdem zeigt der Versuch, dass für grosse t der Einfluss des ersten und dritten Gliedes im Ausdruck für i verschwindet, und dass das veränderliche Glied $\beta(t)$ sich einem constanten Werthe, den wir mit β bezeichnen wollen, nähert. Man hat demgemäß für genügend grosse t :

$$i = \frac{\alpha}{Vt} + \beta.$$

Dieser vereinfachte Ausdruck hat sich bei allen Messungen bewährt, welche ich über den Stromverlauf angestellt hatte. Die Versuche wurden, wie ich oben erwähnte, mit Platin-

blechen von 30 bis 400 qcm Oberfläche, welche mittelst Harzkitt an Glasplatten befestigt waren, ausgeführt. Die Läden wurden stets in demselben Sinne vorgenommen und nach jedem Versuche das Plattenpaar durch einen kleinen Widerstand geschlossen, 8–10 Tage lang depolarisiert. Als Einheit der electromotorischen Kraft diente ein Daniell'sches Element ohne Diaphragma (= 1,096 Volt.), als Einheit der Stromstärke der Strom:

$$\frac{1}{10^5} \frac{1 \text{ Dan.}}{1 \text{ Q.-E.}} \left(= 11,28 \frac{\text{Micro web.}}{\text{Sec.}} \right).$$

Als Messinstrument wurde ein Wiedemann'sches Galvanometer mit starker Dämpfung benutzt.

Ich führe als Beispiel für die Anwendung der zuletzt angegebenen Formel folgende Versuche an.

$$E = 1 \text{ Dan.} \quad R = 200 \text{ Q.-E.} \quad S = 35,6 \text{ qcm.}$$

t Min.	i in w. E.	$\frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta$	t Min.	i in w. E.	$\frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta$	t Min.	i in w. E.	$\frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta$	t Min.	i in w. E.	$\frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta$
1	110,0	77,0	11	26,7	26,1	21	20,1	20,1	31	17,2	17,1
2	75,7	55,7	12	25,6	25,2	22	19,8	19,7	32	17,0	17,1
3	59,1	46,2	13	24,6	24,4	23	19,3	19,4	33	16,9	16,9
4	48,9	40,6	14	23,9	23,6	24	19,0	19,0	34	16,7	16,7
5	42,0	36,7	15	23,1	23,0	25	18,8	18,8	35	16,5	16,5
6	37,2	33,9	16	22,5	22,4	26	18,4	18,4	36	16,3	16,3
7	33,9	31,7	17	22,0	21,9	27	18,1	18,2	37	16,1	16,2
8	31,3	29,9	18	21,5	21,4	28	17,9	17,9	38	16,0	16,0
9	29,3	28,4	19	21,0	20,9	29	17,7	17,7	39	15,9	15,9
10	27,9	27,2	20	20,5	20,5	30	17,4	17,5	40	15,8	15,7

$\alpha = 72,8 \quad \beta = 4,2$ (in willkürlichen Einheiten).

$\alpha = 11,64 \quad \beta = 0,67$ (in normalen Einheiten).

$$E = 0,7 \text{ Dan.} \quad R = 4864 \text{ Q.-E.} \quad s = 443 \text{ qcm.}$$

t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta$	t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta$	t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta$
1	222,2	821,6	45	107,6	107,5	90	96,6	96,6
5	172,8	182,6	50	105,7	105,7	95	96,0	95,9
10	149,6	149,7	55	103,6	103,9	100	95,4	95,3
15	137,2	135,0	60	102,2	102,5	105	94,4	94,6
20	128,8	126,3	65	101,5	101,3	110	93,8	94,0
25	122,3	120,3	70	100,6	100,1	115	93,6	93,5
30	117,1	115,9	75	99,4	99,1	120	93,3	93,0
35	113,0	112,5	80	98,2	98,2			
40	109,8	109,7	85	97,9	97,5			

$\alpha = 251,5 \quad \beta = 70,1$ (in willkürlichen Einheiten)

$\alpha = 9,96 \quad \beta = 2,76$ (in normalen Einheiten.)

Es ist beachtenswerth, dass im Ausdrucke für α der Widerstand R gar nicht vorkommt, dass demnach diese Grösse vom Widerstände des Schliessungskreises unabhängig ist.

Dasselbe gilt näherungsweise vom ganzen Strom, insfern der Einfluss der Grösse β genügend klein ist. Der Versuch bestätigt obige Folgerung mit hinreichender Genauigkeit, in den Grenzen wenigstens, in welchen ich darauf bezügliche Messungen vorgenommen habe, nämlich für die electromotorische Kraft von 1 Dan. und die Widerstände R zwischen 2 und etwa 4000 Q.-E., wie die folgende Zusammenstellung zeigt. (Die Grössen α und β sind in den oben angegebenen Normaleinheiten des Stromes, die Grössen R in Q.-E. angegeben; es bezieht sich ausserdem α auf 1 Min. als Zeiteinheit.)

i	E	$\frac{\alpha}{i}$	s	$E = 1$ D.	$s = 33,6$ qcm.	$E = 1$ D.	$s = 34,2$ qcm.	$E = 1$ D.	$s = 443$ qcm.
7,2	17,9			R	α	β	R	α	β
7,0	17,1			10	5,7	1,1	3,4	13,7	0,1
3,9	16,9			200	5,8	0,3	5,0	12,9	0,4
3,7	16,7			350	4,9	0,5	14,7	10,7	1,1
3,5	16,5			400	5,2	0,5	100,0	12,0	1,2
3,3	16,3			1000	5,3	0,4			
3,1	16,2			4857	5,2	0,6	Mittel	12,3	$\frac{\alpha}{s} = 0,36$
3,0	16,0								
5,9	15,9							Mittel	108
5,8	15,7								$\frac{\alpha}{s} = 0,24$
				Mittel	5,35	$\frac{\alpha}{s} = 0,16$			

Es wird auffallen, dass die für die einzelnen Plattenpaare gültigen Mittelwerthe von $\frac{\alpha}{s}$ bedeutend voneinander abweichen, während α dem Ausdrucke $\alpha = \frac{a \varrho_0 s}{k V \pi}$ gemäss der Oberfläche der Platten proportional sein sollte. Die Ursache dieser Abweichung ist, wie ich glaube, in der ungleichen Beschaffenheit der Oberfläche, wie auch in ungleicher innerer Structur und Dichte der Platten zu suchen, welche Umstände, wie leicht einzusehen, sowohl ϱ_0 wie auch a wesentlich beeinflussen können.

Durch eine ähnliche Rechnung wie die oben durchgeführte kann man den Verlauf des Entladungsstromes bestimmen, den man erhält, wenn die primäre Kette vom pola-

risirten Plattenpaare entfernt und dieselben unmittelbar darauf leitend miteinander verbunden werden. Es bezeichne ϑ die Dauer des Ladungsstromes, t die Zeit vom Augenblicke des Umschaltens an gerechnet, endlich α dieselbe Constante wie im vorigen Falle, dann ist, wenn man sich auf die Bestimmung von i für genügend grosse Werthe von t beschränkt und ϑ nicht zu klein genommen wurde:

$$i = \frac{\alpha}{Vt} - \frac{\alpha}{Vt + \vartheta}$$

Ein constantes Glied β ist in diesem Falle offenbar überflüssig, da die Intensität mit wachsender Zeit bis auf Null herabsinkt; indessen zeigt der Versuch meistentheils einen kleinen Werth δ an, der wohl auf Reste früherer Ladungen zurückzuführen ist. Ein Beispiel, das sich auf diesen Fall bezieht, wird im folgenden Versuche gegeben.

$E = 1$ Dan. Ladungsstrom, $\vartheta = 30$ Min. $\alpha = 85,5$. $\beta = 17,6$.

t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{Vt} + \beta$	t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{Vt} + \beta$	t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{Vt} + \beta$
1	243,0	103,1	11	45,9	43,3	21	36,1	36,3
2	190,9	78,0	12	49,9	42,3	22	35,7	35,8
3	157,0	66,9	13	42,6	41,3	23	35,6	35,5
4	124,5	60,3	14	41,3	40,4	24	35,1	35,0
5	97,0	55,8	15	40,3	39,7	25	34,9	34,7
6	77,0	52,4	16	39,2	38,9	26	34,4	34,3
7	64,0	49,9	17	38,5	38,3	27	34,0	34,0
8	56,1	47,8	18	37,8	37,8	28	33,7	33,7
9	51,4	46,0	19	37,1	37,2	29	33,3	33,5
10	48,1	44,6	20	36,7	36,7	30		Umschaltung

Entladungsstrom. $\alpha = 85,5$. $\delta = 0,8$.

t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{Vt} - \frac{\alpha}{V\vartheta+t} - \delta$	t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{Vt} - \frac{\alpha}{V\vartheta+t} - \delta$	t Min.	i in willk. E.	$\frac{\alpha}{Vt} - \frac{\alpha}{V\vartheta+t}$
1	125,9	69,4	12	11,1	10,7	23	5,1	5,3
2	73,4	44,5	13	10,1	9,9	24	4,9	4,9
3	44,9	33,6	14	9,4	9,1	25	4,7	4,7
4	33,0	27,2	15	8,7	8,5	26	4,5	4,5
5	26,7	22,9	16	8,0	7,9	27	4,2	4,3
6	22,3	19,7	17	7,6	7,4	28	4,0	4,1
7	19,2	17,4	18	7,0	7,0	29	3,9	4,0
8	16,9	15,5	19	6,7	6,6	30	3,8	3,8
9	14,9	13,9	20	6,3	6,2	35	2,9	3,0
10	13,4	12,7	21	5,9	5,9	40	2,5	2,5
11	12,2	11,5	22	5,5	5,5	50	1,9	1,8

Es bleibt noch übrig, den Einfluss der electromotorischen Kraft der primären Kette auf den Verlauf des Stromes und speciell auf die Constante α zu besprechen. Betrachtet man denselben im Lichte der Helmholtz'schen Erklärung¹⁾, welche ich vorhin kurz angeführt habe, so erscheint eine derartige Vergleichung überhaupt unzulässig, da unterhalb der zur Occlusion des Wasserstoffes nöthigen electromotorischen Kraft das für den Stromverlauf abgeleitete Gesetz unmöglich gültig sein kann. Wenn ich nun dasselbe auch für kleine electromotorische Kräfte anwendbar fand, so beweist das nur, dass die den Convectionsstrom begleitenden Diffusionsprocesse auf ähnlichen Gesetzen beruhen und auf dieselbe Gleichung, wenigstens für genügend grosse Werthe der Zeit, führen. In diesem Sinne ist eine Vergleichung der für die einzelnen electromotorischen Kräfte geltenden Werthe der Constante α wohl möglich, vorausgesetzt, dass die polarisierten Zellen in der Zwischenzeit keinen Änderungen in Bezug auf deren Fähigkeit, Convectionsströme zu liefern, unterworfen wurden. In der That bemerkt man, wie aus den sogleich anzuführenden Tabellen ersichtlich sein wird, dass für kleinere electromotorische Kräfte die Werthe der Constanten α ziemlich regelmässig wachsen, während in der Nähe von $E = 1$ Dan. und darüber hinaus unregelmässige Sprünge eintreten, welche auf das plötzliche Eingreifen anderer Processe hinzudeuten scheinen.

In der folgenden Zusammenstellung sind die bereits angewendeten Einheiten beibehalten worden.

$s = 33,6$.

$s = 33,0$.

R	E	α	β	R	E	α	β
4864	0,7	2,8	0,5	4864	0,7	4,7	0,5
4814	0,8	3,0	1,4	4814	0,8	5,6	1,2
4744	0,9	4,9	1,7	4744	0,9	6,4	0,6
4867	1,0	5,2	0,6	300	1,0	9,0	0,4
4754	1,1	10,8	0,7	324	1,1	10,3	1,3
4824	1,2	7,9	1,6	4824	1,2	10,1	1,8
4904	1,3	12,1	3,2	4874	1,3	12,5	2,5
4874	1,7	10,2	7,8	4914	1,5	13,8	4,9
				4677	2,0	7,8	12,4

1) l. c.

$s = 443.$				$s = 183$ Concentr. walzenförmige Platten beiderseits frei.			
R	E	α	β	R	E	α	β
300	0,1	0,6	0,2	300	0,1	0,6	0,1
300	0,2	2,1	0,4	300	0,2	4,7	0,1
4864	0,3	3,4	0,8	4864	0,3	11,0	0,3
4894	0,4	7,7	0,7	4894	0,4	12,9	1,2
4904	0,5	9,9	1,1	4904	0,5	14,9	2,3
4864	0,7	10,0	2,8	4864	0,7	25,8	4,0
4744	0,9	14,3	4,9	4744	0,9	49,0	4,2
4754	1,1	24,6	5,7	4754	1,1	58,2	7,2
4914	1,5	52,6	6,6	4914	1,5	91,6	5,0

Wie man sieht, weisen diese Zahlen zu grosse Unregelmässigkeiten auf, um sichere Schlüsse daran knüpfen zu können. Jedenfalls ist aber aus denselben zu ersehen, dass die Grösse α wächst, wenigstens bis zu $E = 2$ Dan. hinauf, und zwar wird man näherungsweise, für nicht zu grosse electromotorische Kräfte, α dem Quadrate von E proportional setzen dürfen.

Ich will schliesslich einer, der bis jetzt betrachteten, analogen Erscheinung erwähnen, die aus dem Grunde einer näheren Aufmerksamkeit würdig ist, weil dieselbe bei der Bestimmung des Widerstandes metallischer Leiter eine ähnliche Rolle spielt, wie die electrolytische Polarisation bei jener flüssiger. Es wird sich zeigen, dass die bei dem sogenannten Peltier'schen Phänomen auftretenden Thermoströme von variabler Intensität in gewissen Grenzen dieselben Gesetze befolgen, welche sich für die electrolytischen Polarisationsströme ergaben. In der That, man denke sich zwei prismatische metallische Leiter, unendlich lang und von unendlich grossem Querschnitt, die in einer Ebene zusammenstossen; es werde durch dieselben der Strom einer constanten Kette geleitet. Dann wird in der Berührungsfläche Wärme erzeugt, deren Menge W nach Edlund und Le Roux der hindurchgeflossenen Electricitätsmenge proportional gesetzt werden kann; demnach ist $\frac{dW}{dt}$ proportional und $k \frac{dW}{dt}$ gleich der Stromintensität; andererseits ist nach den Gesetzen der Wärmeleitung, für welche in den beiden Körpern die Gleichungen:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}, \quad a^2 = \frac{x}{\delta c},$$

$$\frac{\partial \varrho'}{\partial t} = a'^2 \frac{\partial^2 \varrho'}{\partial x^2}, \quad a'^2 = \frac{x'}{\delta' c},$$

gelten mögen:

$$\frac{1}{s} \frac{dW}{dt} = - \left(x \frac{\partial \varrho}{\partial x} + x' \frac{\partial \varrho'}{\partial x} \right) x = 0$$

zu setzen. In diesen Gleichungen bedeutet ϱ resp. ϱ' die Temperatur im Querschnitt, dessen Entfernung von der Berührungsebene (beiderseits von derselben weg, gerechnet) mit x bezeichnet wurde; x , δ , c bezeichnen Leitfähigkeit, Dichte und spec. Wärme, s die Grösse des Querschnittes.

Dies gibt: $i = -ks \left\{ x \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_0 + x' \left(\frac{\partial \varrho'}{\partial x} \right)_0 \right\}$.

Nennt man ϱ_0 die Temperatur in der Berührungsebene, so ist andererseits $i = \frac{E - \mu \varrho_0}{R}$, wo E und R electromotorische Kraft der Kette und Gesamtwiderstand bezeichnen, vorausgesetzt, dass die thermoelectrische Kraft der Temperaturdifferenz proportional gesetzt werden darf und mit Ausnahme der beiden Prismen sämmtliche Leiter auf constanter Temperatur Null erhalten werden.

Setzt man zur Abkürzung $\frac{E}{\mu} = \theta$, so liefern die beiden letzten Gleichungen:

$$x \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_0 + x' \left(\frac{\partial \varrho'}{\partial x} \right)_0 = \frac{\mu}{R ks} (\varrho_0 - \theta).$$

Eine Lösung der partiellen Differentialgleichungen für ϱ und ϱ' , welche der eben abgeleiteten Relation und außerdem den Bedingungen: $\varrho = \varrho' = 0$ für $t = 0$ und $\varrho = \varrho'$ für $x = 0$ genügt, kann man in folgender Form schreiben:

$$\varrho = \theta - \varrho(x, t), \quad \varrho' = \theta - \varrho'(x, t),$$

wobei zur Abkürzung:

$$\varrho(x, t) = \frac{2b\theta a}{\pi} \int_0^\infty \frac{du}{u^2 + a^2 b^2} \left(\cos \frac{ux}{a} + \frac{ab}{u} \sin \frac{ux}{a} \right) e^{-u^2 t},$$

$$b = \frac{a'}{xa' + x'a} \frac{\mu}{R ks}$$

gesetzt wurde; $\varrho'(x, t)$ entsteht aus $\varrho(x, t)$ durch Vertauschung von a, b mit a', b' , und b' aus b durch Vertauschung von a mit a' und x mit x' . Diese Lösung liefert:

$$\varrho_0 = \theta - \frac{2\theta}{\pi} \frac{aa'}{a'x + ax'} \frac{\mu}{Rks} \int_0^{\infty} \frac{du}{u^2 + a^2 b^2} e^{-u^2 t},$$

folglich: $i = \frac{2\theta}{\pi} \frac{aa'}{a'x + ax'} \frac{\mu^2}{R^2 s} \int_0^{\infty} \frac{du}{u^2 + a^2 b^2} e^{-u^2 t}.$

Es ist leicht nachzuweisen, dass für genügend grosse Werthe der Zeit t das Integral:

$$\int_0^{\infty} \frac{du}{u^2 + a^2 b^2} e^{-u^2 t}$$

sich dem Werthe: $\frac{\sqrt{\pi}}{2ab^2\sqrt{t}}$

nähert; dies gibt mit Beachtung des Werthes von b :

$$i = \frac{ks\theta(xa' + x'a)}{aa'\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}},$$

oder kürzer $= \frac{\alpha}{\sqrt{t}}$. Da nun in Wirklichkeit infolge der unvermeidlichen Wärmeverluste die Stromintensität niemals Null wird, so ist obige, für einen ideellen Fall abgeleitete Gleichung durch ein constantes Glied zu ergänzen; die Gleichung:

$$i = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} + \beta,$$

die dann entsteht, wird freilich für das Experiment nicht strenge Gültigkeit haben, jedoch sich der wahren Gleichung umso mehr nähern, mit je grösserer Berechtigung man die Wärmeverluste und die nach dem Joule'schen Gesetze erzeugten Wärmemengen wird vernachlässigen dürfen.

In ähnlicher Weise berechnet man den Entladungsstrom, nachdem die Ladung die Zeit ϑ hindurch gedauert hatte und die primäre Kette entfernt wurde. Man hat dann $i = \frac{\mu \varrho_0}{R}$, und ausserdem sind folgende Bedingungsgleichungen

zu erfüllen: $\frac{\mu \varrho_0}{Rks} = x \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x} \right)_0 + x' \left(\frac{\partial \varrho'}{\partial x} \right)_0$, und:

$$\begin{aligned} \varrho &= \varrho' \text{ für } x = 0, & \varrho &= \theta - \varrho(x, \vartheta) \} \text{ für } t = 0, \\ \varrho' &= \theta - \varrho'(x, \vartheta) \} \end{aligned}$$

Die Lösung der partiellen Differentialgleichungen ist in diesem Falle: $\varrho = \varrho(x, t) - \varrho(x, t + \vartheta)$, $\varrho' = \varrho'(x, t) - \varrho'(x, t + \vartheta)$, und ergibt:

i =

welch

verei
der
chun
strör
eine
satioIII.
unung
und
word
eine
und
"elec
Hrn.
nung
Wirk
Vers—
Comp
1036.
1879.

$$i = \frac{2\theta}{\pi} \frac{aa'}{x'a' + x'a} \frac{\mu^2}{ksR^2} \left\{ \int_0^\infty \frac{du}{u^2 + a^2 b^2} e^{-u^2 t} - \int_0^\infty \frac{du}{u^2 + a^2 b^2} e^{-u^2(t+\vartheta)} \right\},$$

welche Gleichung sich für grosse Werthe von t zu:

$$i = \frac{a}{Vt} - \frac{a}{Vt+\vartheta}$$

vereinfacht. Man bemerkt auch hier eine Uebereinstimmung der für die Intensität der Thermoströme geltenden Gleichungen mit jenen für die electrolytischen Polarisationsströme, sodass das analoge Verhalten beider Erscheinungen eine Bezeichnung der erstern als thermoelectriche Polarisation, rechtfertigen würde. —

Lemberg, im September 1880.

III. Ueber die durch Electricität bewirkten Form- und Volumenänderungen von dielectrischen Körpern; von W. C. Röntgen;

(Aus den Ber. d. Oberhess. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk. 20.
mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

Die Literatur über die sogenannte „electriche Ausdehnung“¹⁾ ist in der letzten Zeit durch eine sehr umfangreiche und ausführliche Abhandlung des Hrn. Quincke²⁾ vermehrt worden. Jene Abhandlung enthält im wesentlichen: erstens eine experimentelle Prüfung der insbesondere von Hrn. Duter und Hrn. Righi aufgefundenen Gesetzmässigkeiten über die „electriche Ausdehnung“, zweitens eine Begründung der vom Hrn. Verf. adoptirten Ansicht, dass die beobachteten Erscheinungen nur durch die Annahme einer neuen, merkwürdigen Wirkung der Electricität zu erklären seien, und drittens den Versuch zu einer auf dieser Ansicht basirten Erklärung der

1) Volta, Lettere inedite di Volta. Pessaro. p. 15. 1834. — Govi, Compt. rend. 87. p. 857. 1878. — Duter, Compt. rend. 87. p. 828. 960. 1036. 1878; und 88. p. 1260. 1879. — Righi, Compt. rend. 88. p. 1262. 1879. — Korteweg, Wied. Ann. 9. p. 48. 1880.

2) Quincke, Wied. Ann. 10. p. 161, 374, 513. 1880.

von Hrn. Kerr und mir beobachteten electro-optischen Erscheinungen.

Ich habe die Abhandlung des Hrn. Quincke sorgfältig studirt und die darin mitgetheilten Resultate verglichen mit den Ergebnissen von Versuchen und Berechnungen, die ich zum Theil schon in den Jahren 1876 und 1877 über denselben Gegenstand angestellt habe. Es ist mir nun nicht gelungen, immer zu denselben Schlussfolgerungen zu gelangen, wie Hr. Quincke; insbesondere kann ich die soeben erwähnte Auffassung des Hrn. Verf. nicht theilen, dass die von ihm beschriebenen Erscheinungen nur zu erklären seien durch die Annahme einer eigenthümlichen, durch die Electricität erzeugten, allseitigen Dilatation oder Contraction des Dielectricums, welche der durch Temperaturänderungen verursachten durchaus ähnlich, aber nicht etwa durch solche hervorgerufen wäre. Ich habe keine Veranlassung meine früher gefasste Meinung zu ändern, dass die bisherigen Versuche über die Form- und Volumenveränderungen von Dielectrica, auf welche electrische Kräfte wirken, durchaus nicht gestatten mit einiger Sicherheit auf das Vorhandensein einer besonderen Wirkung der statischen Electricität auf die Theilchen des Dielectricums zu schliessen; ich glaube, dass keine als unzweifelhaft richtig verbürgte Beobachtung vorliegt, welche in directem Widerspruch stünde mit der zunächst liegenden Annahme, dass die betreffenden Änderungen hervorgebracht werden einmal durch die gegenseitige Anziehung der ungleichnamig electrischen Theilchen des Dielectricums und die dadurch bedingte Compression („electrische Compression“) desselben, und zweitens durch Temperaturänderungen des Dielectricums, welche beim Electrisiren desselben eintreten.

Das Folgende enthält eine eingehende Prüfung der auf p. 513 ff. der angeführten Abhandlung zusammengestellten Ueberlegungen und Thatsachen, welche nach Angabe des Hrn. Quincke gegen die Annahme einer electrischen Compression sprechen, sowie der Einwände, welche Hr. Quincke gegen eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen durch Erwärmung des Dielectricums erhebt. Zum Schluss möchte ich einige Versuche mittheilen, welche ich mit Flüssigkeiten im

Laufe des vergangenen Winters und in diesem Sommer ange stellt habe, und welche zu wesentlich anderen Resultaten geführt haben als die des Hrn. Quincke.

Auf p. 513 heisst es:

„§ 27. Unwahrscheinlichkeit einer electrischen Compression.

Man könnte denken, dass durch die Anziehung der entgegengesetzten Electricitäten auf beiden Condensatorbelegungen die Glasdicke verkleinert und durch diese „electrische Compression“ indirect das Volumen der Thermometerkugel vergrössert werde.“

Darauf wird die Voraussetzung gemacht:

„Die mittlere Schicht der Glaskugel vom Radius ϱ bleibt bei der Compression ungeändert.“

Und nun folgt eine kurze Berechnung, durch welche gezeigt wird, dass bei dieser Voraussetzung die Volumendilatation des Hohlraums der Kugel $\frac{Av}{v}$ umgekehrt proportional dem Durchmesser der Kugel sein müsste.

„Meine in Tabelle 5 und Tabelle 10 zusammengestellten Versuche lassen jedoch keinen Einfluss des Kugeldurchmessers erkennen.“

Die der Rechnung zu Grunde gelegte Voraussetzung, dass die mittlere Schicht der Kugel unverändert bleibe, ist nun jedenfalls ganz und gar willkürlich, das Resultat der Rechnung hat deshalb keine Beweiskraft; dasselbe spricht ebenso wenig gegen als für das Vorhandensein einer electrischen Compression. — Wenn jene Voraussetzung in der That eine nothwendige Consequenz der Annahme einer electrischen Compression wäre, so hätte es gar nicht der Rechnung bedurft um die Unhaltbarkeit dieser Annahme nachzuweisen; denn eine unveränderte Mittelschicht ist in directem Widerspruch mit der auf p. 180 ff. mitgetheilten Thatsache, dass das innere und das äussere Volumen der Glaskugeln beim Electrisiren um nahezu gleichviel zunehmen.

Ich darf vielleicht hier hinzufügen, dass mir jene Voraussetzung nicht nur willkürlich, sondern auch sehr unwahrscheinlich vorkommt. Geht man nämlich von dem Vorhandensein einer electrischen Compression aus, so lassen sich zwar die Gesetze der Formveränderungen vor der Hand nicht mit

Hülfe der Gesetze der Electrostatik und der Electricitätslehre streng ableiten, da über die Vertheilung der Electricität auf der Oberfläche und im Innern des Dielectricums zur Zeit nichts Sichereres bekannt ist, und die Erscheinung meiner Ansicht nach sehr complicirter Natur ist; soviel ergibt aber doch eine eingehende Betrachtung, dass die Beobachtung einer nahezu gleichen Zunahme des inneren und äussern Volumens der Thermometercondensatoren nicht unvereinbar ist mit jener Annahme, und dass folglich die besprochene Voraussetzung höchst unwahrscheinlich ist.

Hr. Quincke fährt nun fort:

„Gegen die Annahme einer electrischen Compression spricht ferner der Umstand, dass weicher und wenig elastischer Kautschuk, der zwei Tage mit Wasser in Berührung war, unter sonst gleichen Umständen etwa dieselbe Volumenänderung zeigt wie das viel elastischere und weniger leicht comprimirbare Glas.“

Um die Bedeutung dieses Einwandes beurtheilen zu können, ist es nöthig, dass man den § 13, welcher die Beobachtungen mit Kautschuk enthält, zu Rathe zieht.

Nach dem Durchlesen dieses § gewann ich die Ueberzeugung, dass Kautschuk, wenigstens wenn derselbe in der dort angegebenen Weise verwendet wird, kein Material ist, mit welchem zuverlässige Resultate erhalten werden können. So gibt z. B. Hr. Quincke an, dass der auf beiden Seiten von Wasser umgebene Kautschukschlauch für Wasser durchlässig sei, indem dasselbe durch electrische Fortführung durch die Kautschukwand hindurch getrieben wurde; die dadurch verursachte Vermehrung oder Verminderung der Wassermenge im Hohlraum des Schlauches verdeckt zum grössten Theil die zu beobachtende Volumenänderung. Dann soll sich die Isolationsfähigkeit des Kautschuks bedeutend ändern, wenn derselbe einige Zeit mit Wasser in Berührung ist; dieselbe soll durch Aufnahme von Wasser grösser werden (!) Die Folge von diesen und anderen sehr störenden Eigenschaften des Kautschuks ist, erstens dass die Erscheinungen noch unregelmässiger und complicirter werden als bei Glas, und zweitens, dass die erhaltenen Zahlenwerthe eine sehr mangelhafte Uebereinstimmung

zeigen. Jedenfalls würde ich diesen Zahlen wenig Gewicht beilegen und dieselben nicht als Stütze für die eine oder die andere Hypothese benutzen.

Uebrigens ist noch zu bemerken, dass Hr. Quincke auf p. 200 angibt, frischer Kautschuk zeige eine ungefähr zehnmal so grosse Volumenänderung als Glas.

Der nun folgende dritte Einwand gegen die Annahme einer electricischen Compression stützt sich auf die von Hrn. Quincke behauptete Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Volumenänderungen von Thermometercondensatoren aus Flintglas und solchen aus Thüringer Glas bei gleicher Glasdicke und bei gleicher Potentialdifferenz der Belegungen. Eine derartige Uebereinstimmung dürfte nämlich nach der Ansicht des Hrn. Verf. nicht vorhanden sein, wenn die Formveränderungen durch electriche Compression erzeugt wären; es müsste infolge der Verschiedenheit der Leistungsfähigkeiten der beiden Glassorten die Volumenzunahme beim Thüringer Glas grösser sein als beim Flintglas. Um den Grad der Ueber-einstimmung beurtheilen zu können, theile ich die zwei folgenden Tabellen mit; dieselben enthalten eine grössere Anzahl von Hrn. Quincke beobachteter Wanddicken und Volumendilatationen (aus Tab. 5, p. 176 und Tab. 10, p. 190 entnommen), sowie die von mir auf Grund der von Hrn. Quincke aus jenen Beobachtungen abgeleiteten Gesetzmässigkeit, dass unter sonst gleichen Umständen die Volumendilatationen dem Quadrate der Wanddicken umgekehrt proportional sind, berechneten Volumendilatationen für die Wanddicke = 1 mm.

Wenn die oben erwähnte Beziehung zwischen Wanddicke und Volumenänderung in aller Strenge durch die mitgetheilten Zahlen wiedergegeben wäre, und wenn Flintglas und Thüringer Glas wirklich dieselbe Volumendilatation zeigten, so müssten die in je einer mit „Volumenänderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$ für die Wanddicke = 1 mm“ überschriebenen Columnen enthaltenen Zahlen einander gleich sein.

Ueber den Grad der vorhandenen und der erforderlichen Uebereinstimmung kann man verschiedener Meinung sein; ich glaube aber, dass die obigen Zahlen überhaupt nicht gestatten,

Tabelle I.

Wanddicke in mm	6 Leydener Flaschen m. Electricitätsmenge 20		6 Leydener Flaschen m. Electricitätsmenge 10	
	Volumen- änderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenänderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$ für die Wand- dicke = 1 mm	Volumen- änderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenänderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$ für die Wand- dicke = 1 mm
Englisches Flintglas.				
0,142	9,865	0,199	2,984	0,060
0,207	9,036	0,387	2,669	0,115
0,258	6,491	0,432	2,300	0,153
0,321	5,284	0,539	1,579	0,163
0,297	5,425	0,479	1,600	0,141
0,271	4,533	0,333	1,589	0,117
0,319	3,631	0,369	1,154	0,117
0,286	3,258	0,267	—	—
0,346	3,149	0,377	0,940	0,112
0,407	0,866	0,144	0,287	0,048
0,591	0,273	0,095	0,069	0,024
Thüringer Glas.				
0,220	11,69	0,566	3,532	0,171
0,238	5,010	0,284	1,327	0,075
0,283	3,994	0,320	0,610	0,049
0,294	5,459	0,472	1,746	0,152
0,494	2,102	0,512	—	—
0,590	2,471	0,860	1,304	0,452
0,700	0,755	0,370	—	—

Tabelle II.

Wanddicke in mm	Schlagweite = 1 mm		Schlagweite = 2 mm	
	Volumen- änderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenänderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$ für die Wand- dicke = 1 mm	Volumen- änderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenänderung $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$ für die Wand- dicke = 1 mm
Englisches Flintglas.				
0,142	2,883	0,058	10,67	0,215
0,203	1,756	0,073	7,440	0,307
0,258	1,310	0,087	3,960	0,263
0,271	0,980	0,072	3,014	0,221
0,286	0,739	0,060	2,662	0,217
0,319	0,604	0,062	1,971	0,201
0,346	0,742	0,089	2,042	0,245
0,407	0,149	0,025	0,736	0,122
0,591	0,058	0,020	0,190	0,066
Thüringer Glas.				
0,238	1,131	0,064	4,606	0,261
0,283	0,441	0,035	1,747	0,140
0,294	0,548	0,047	2,299	0,199
0,700	0,102	0,050	0,358	0,175
0,304	6,882	0,636	18,29	1,65

dass man dieselben zu dem von Hrn. Quincke verfolgten Zweck verwendet; denn erstens garantirt die Versuchsmethode des Hrn. Verf. durchaus nicht, dass bei allen in je einer Abtheilung der obigen Tabellen zusammengestellten Versuchen auch wirklich gleiche Potentialdifferenz der Belegungen vorhanden gewesen ist, und zweitens ist es mir doch sehr fraglich, ob es eine nothwendige Consequenz der Annahme einer electrischen Compression ist, dass die Volumenänderungen von Flint- und Thüringer Glaskugeln so sehr verschieden ausfallen; da die Gesetze der Vertheilung der Electricität auf dem Dielectricum und im Innern desselben bis jetzt gänzlich unbekannt sind, und ebenfalls nichts Bestimmtes vorliegt über die Grösse der auftretenden Erwärmung des Dielectricums, so halte ich es mindestens für sehr gewagt, die Behauptung aufzustellen, dass die Formveränderungen der einen Glassorte grösser sein müssen als die einer andern.

Schliesslich kann die Frage erhoben werden, wie Hr. Quincke die seiner Meinung nach vorhandene Uebereinstimmung in Einklang bringt mit seiner Hypothese einer electrischen Ausdehnung.

Und nun die letzte Einwendung, die Hr. Quincke auf Grund seiner Beobachtungen an festen Körpern gegen die Annahme einer electrischen Compression macht.

„Gegen die Annahme einer electrischen Compression spricht ferner das Verhältniss von Volumendilatation $\frac{\Delta v}{v}$ und Längendilatation $\frac{\Delta l}{l}$ bei Condensatoren derselben Wanddicke für dieselbe Schlagweite oder Potentialdifferenz beider Belegungen. Eine Vergleichung der Beobachtungen der §§ 11 und 16“ (sowie die in dem folgenden § 28 mitgetheilte Untersuchung über jenes Verhältniss bei Glascylindern) „zeigt, dass die Volumendilatation $\frac{\Delta v}{v}$ dreimal grösser ist als die Längendilatation $\frac{\Delta l}{l}$, unter sonst gleichen Umständen.“

Dass dieses, meiner Ansicht nach nicht überraschende Resultat gegen die besagte Annahme spricht, kann ich unmöglich zugeben. Auf p. 519 befindet sich folgende, darauf bezügliche Ueberlegung: „Angenommen, die Volumenänderung des Glas-

cylinders röhre von electrischer Compression her, so wird die mittlere Schicht des Cylinders vom Radius ϱ ungeändert bleiben.“

Darauf folgt eine Berechnung, welche zu dem Resultat führt, dass

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{4}{3} \frac{\Delta l}{l}$$

sein müsste, während die Versuche ergeben:

$$\frac{\Delta v}{v} = 3 \frac{\Delta l}{l}.$$

„Es spricht dies also ebenfalls gegen die Annahme einer Ausdehnung durch electrische Compression.“

Wir finden somit auch hier wieder die willkürliche Voraussetzung über das Verhalten der mittlern Schicht; es ist folglich an dieser Stelle dasselbe zu wiederholen, was oben bei der Besprechung des ersten Einwandes gesagt worden ist. Dadurch wird aber meines Erachtens auch dieser letzte Einwand hinfällig.

Es sei mir zum Schluss gestattet zu bemerken, dass ich nicht recht einzusehen vermag, wie Hr. Quincke zu der Aufstellung des für seine Hypothese allerdings wichtigen Satzes p. 515 gelangt:

„Das Resultat $\left(\frac{\Delta v}{v} = 3 \frac{\Delta l}{l}\right)$ ist insofern überraschend, als daraus folgen würde, dass die Ausdehnung des Glases durch electrische Kräfte wie die Ausdehnung durch die Wärme nach allen Richtungen gleichmässig erfolgt, unabhängig von der Richtung der wirkenden electrischen Kräfte.“

Es ist doch mit $\frac{\Delta v}{v}$ immer die relative Zunahme des von den Condensatoren eingeschlossenen Hohlraumes bezeichnet und nicht etwa die relative Volumenzunahme des Glases; es müsste meiner Meinung nach doch wohl erst durch Versuche gezeigt werden, dass zwischen der zuletzt genannten Volumenzunahme und der Längenzunahme die angegebene Beziehung bestünde, wenn man zu dem obigen Satz gelangen will. Das ist aber nirgendwo geschehen, es ist nicht einmal nachgewiesen, dass die Glaswand überhaupt dicker wird unter dem Einfluss der electrischen Kräfte.

In Bezug auf die Erklärung der beobachteten Volumenänderungen durch Temperaturerhöhung der Glaswand verhält sich Hr. Quincke weniger ablehnend. Auf p. 179 heisst es:

„Der etwas geringere Werth der Senkung“ (der Volumenvermehrung des Thermometercondensators) „bei Quecksilber als bei Wasser könnte von der bessern Wärmeleitung der erstern Flüssigkeit herrühren. Wenn nämlich die Ausdehnung der Glaswand der Thermometerkugel von der Wärme herrührte, die der schwache Entladungsstrom der Leydener Batterie in der Glaswand von grossem electricischen Leitungs-widerstand entwickelt, so müsste — — — — — die Volumenänderung der Thermometerkugel bei Füllung mit Wasser grösser als bei Füllung mit Quecksilber sein; bei dünner Glaswand auffallender, als bei dicker Glaswand, wie es in der That die Versuche ergeben.“

Allerdings wird auf p. 183 aus dem gleichen Verhalten eines mit Wasser gefüllten, aussen versilberten Thermometercondensators, wenn derselbe das eine mal mit Luft, das andere mal mit Wasser umgeben ist, geschlossen, dass die Volumenänderung nicht wohl von einer Erwärmung der Glaswand herühren könne. Aehnliche Beobachtungen mit einem Glasfadencondensator p. 384 führen Hrn. Quincke zu demselben Resultat, trotzdem die darauf bezügliche Tabelle 17 zeigt, dass die Formveränderungen eines mit Luft umgebenen Glasfadencondensators immer grösser sind als die eines solchen, welcher mit Wasser umgeben ist, und jene Beobachtungen folglich eher für als gegen das Vorhandensein einer Erwärmung der Glaswand sprechen. Ich gebe hier die Tabelle 17 wieder:

Gerader Flintglasfaden innen und aussen versilbert.

Flaschenzahl	Electricitätsmenge	Verlängerung in Milliontel der ursprünglichen Länge	
		in Luft	in Wasser
6	10	0,99	0,81
"	20	2,80	2,39
"	30	5,71	4,41
3	5	0,72	—
"	10	2,17	1,99
"	15	4,41	3,69
"	20	—	5,86

Nach meiner Ansicht findet bei den Versuchen mit festen Körpern sowohl eine electrische Compression als eine Erwärmung des Dielectricums statt; wir sind aber ganz und gar im Unklaren über die Frage, welchen Anteil die eine oder die andere Ursache an der Erscheinung hat, da die Gesetze beider bis jetzt unbekannt sind.

Die Versuche, welche Hr. Quincke über die durch Electricität bewirkte Volumenänderung von Flüssigkeiten ange stellt hat, haben zu einem höchst auffälligen und interessanten Resultat geführt: eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten verhält sich derartig, dass die beobachtete Volumenänderung durch eine den Durchgang der Electricität begleitende Erwärmung erklärt werden könnte; dagegen findet bei Rüböl und Mandelöl eine Volumencontraction statt, welche selbstverständlich nicht mit der Annahme einer Temperaturerhöhung der Flüssigkeit vereinbar ist; Schwefeläther und Olivenöl zeigen das eine mal eine Vermehrung, das andere mal eine Verminderung des Volumens; die zuletzt genannten Flüssigkeiten verhalten sich überhaupt ganz unregelmässig.

Es ist begreiflich, dass Hr. Quincke diese Beobachtung als eine besonders starke Stütze für seine Hypothese betrachtet.

Im vergangenen Winter habe ich im Anschluss an meine Untersuchung über die electrische Doppelbrechung eine Reihe von Versuchen über das Verhalten von Flüssigkeiten unter dem Einfluss von electrischen Kräften angestellt, welche nicht zu demselben Resultat führten, zu welchem jetzt Hr. Quincke gelangt. Da unsere Versuchsmethoden etwas verschieden waren, so habe ich sofort nach Kenntnissnahme von der Quincke'schen Arbeit die Versuche mit einem Apparat wiederholt, welcher dem des Hrn. Quincke nachgebildet war. Aber auch mit diesem Apparat ist es mir nicht möglich gewesen, bei Rüböl und Mandelöl eine electrische Contraction nachzuweisen.

Da ich möglichst sorgfältig experimentirte und selbstverständlich dasselbe von Hrn. Quincke voraussetze, so liegt ein Widerspruch vor, den ich nicht zu lösen vermag; derselbe veranlasst mich, im Folgenden meine Versuche in ausführlicher Weise mitzutheilen.

Der erste von mir benutzte Apparat ist in Taf. VII Fig. 1 abgebildet. Derselbe besteht aus einer 10 cm weiten und circa 20 cm hohen Glasglocke *ABC*, die durch eine 0,7 cm dicke Spiegelglasplatte *AC* verschlossen ist; die letztere war der eingefüllten Flüssigkeit entsprechend mit Hausenblase oder Canadabalsam aufgekittet. Die Mitte der Spiegelglasplatte ist durchbohrt und trägt ein Glasrohr, das sich bei *a* verzweigt; der eine Zweig geht vertical aufwärts und kann durch einen Glashahn verschlossen werden; der andere ist bei *b* zu einer ungefähr 0,03 cm weiten Röhre ausgezogen. — Die Füllung geschieht durch einen Trichter mit langem und engem Stiel, der bei *c* aufgesetzt wird; der Stiel geht bis in die Glocke hinein. Nachdem die Glocke und die Ansatzröhren vollständig gefüllt und alle Luftblasen sorgfältig entfernt sind, wird der Trichter abgenommen und dafür ein Kautschukschlauch aufgesetzt; indem man das Ende des Kautschukschlauches in den Mund nimmt, kann man durch Saugen, resp. Blasen den Stand des Niveau der Flüssigkeit in dem Schenkel *ab* passend ändern; wenn dasselbe sich ungefähr in der Mitte des engen Theils der Glasröhre befindet, wird der Hahn geschlossen.

Die Flüssigkeitskuppe im engen Glasrohr wurde meistens mit einem stark vergrößernden Fernrohr beobachtet; indessen habe ich auch verschiedene male ein Mikroskop mit Ocular-mikrometer benutzt.

Der beschriebene Apparat stand auf einem Holzklotz und war bis zum Hahn ganz von Sägespähnen umgeben; die Temperatur des Beobachtungsraumes wurde möglichst constant gehalten, und kein Versuch wurde angestellt, so lange die Flüssigkeitskuppe im engen Glasrohr ihren Stand noch merklich änderte.

Um auf die Flüssigkeit, und zwar auf einen möglichst grossen Theil derselben elektrische Kräfte wirken zu lassen, befindet sich in der Glasglocke ein Condensator *DE*. Die eine mit der Electricitätsquelle in Verbindung stehende Beladung wird durch achtzehn äquidistante, kreisrunde Zinkscheiben (Durchmesser 5,5 cm) gebildet, die in ihren Mittelpunkten auf einem starken, geraden Neusilberdraht *DE* festgelöthet sind (Abstand der Platten 0,8 cm). Die andere mit

der Erde verbundene Belegung besteht ebenfalls aus kreisrunden Zinkplatten, von denen jedesmal eine zwischen zwei aufeinander folgenden Platten der ersten Belegung liegt. Durch kreisförmige Ausschnitte (Durchmesser 1,5 cm) in der Mitte der Platten der zweiten Belegung wird erreicht, dass dieselben den Neusilberdraht *DE* nicht berühren, unter einander und mit der Erde sind diese Platten durch zwei seitlich angebrachte Neusilberdrähte *FG* und *HI* verbunden; kleine an den Platten befindliche vorstehende Läppchen sind zu diesem Zweck an den Neusilberdrähten festgelöhtet.

In welcher Weise die Verbindung der Belegungen mit der Electricitätsquelle, resp. mit der Erde hergestellt wurde, geht zur Genüge aus der Zeichnung hervor. Die für den Austritt der Neusilberdrähte benötigten Durchbohrungen in der Glasplatte werden durch runde Metallscheibchen und zwischengelegte Lederscheibchen, sowie durch je eine Druckschraube geschlossen. Derjenige Neusilberdraht, welcher zur Electricitätsquelle führt, wird durch ein auf die Glasplatte aufgekittetes Glasrohr von den den Apparat umgebenden Sägeähnlichen isolirt.

In Anbetracht des relativ grossen Abstandes der Condensatorbeschreiben von der Wand der starkwandigen Glasglocke hielt ich es für überflüssig, die letztere besonders, etwa durch ein zur Erde abgeleitetes, den Condensator umgebendes Drahtgewebe gegen electrische Einflüsse zu schützen.

Die Flüssigkeiten, welche nacheinander mit diesem Apparat untersucht wurden, waren: Schwefelkohlenstoff, Rüböl und Wasser.

Das Electrisiren geschah in der mannigfachsten Weise: 1) durch direkte metallische Verbindung mit dem Conductor einer kräftigen Reibungselectrisirmschine, welche entweder stossweise oder continuirlich, langsam oder rasch gedreht wurde; 2) in derselben Weise, nur mit dem Unterschied, dass eine Funkenstrecke von variabler Länge zwischen Conductor und Condensator eingeschaltet wurde; 3) durch Verbindung mit der inneren Belegung einer geladenen Batterie von veränderlicher Flaschenzahl und von veränderlicher Stärke.

Mochte nun der Condensator in der einen oder in der

andern Weise geladen werden, immer fand ich bei Schwefelkohlenstoff und Rüböl eine Volumenvermehrung, welche in demselben Augenblick anfing, wo die Electricität auf den Condensator überging, und so lange dauerte, bis der Condensator nicht mehr merklich geladen war, bis keine merkliche Menge Electricität durch die Flüssigkeit ging. Wurde der Condensator plötzlich entladen, so hörte auch sofort die Volumenvermehrung auf und der Stand der Flüssigkeitskuppe änderte sich nicht merklich.

Wasser von nahezu 10 bis 12° C. verhielt sich im wesentlichen gerade so, nur musste die Ladung des Condensators durch Berührung mit einer geladenen Batterie geschehen; bei einfacher Verbindung des Condensators mit der Electrisirmaschine war keine Wirkung zu beobachten; die relativ gute Leistungsfähigkeit des Wassers verhindert im letztern Falle das Zustandekommen einer erheblichen Potentialdifferenz der Belegungen.

Der ganze Verlauf der Erscheinung entsprach so durchaus der Annahme, dass die Volumenvermehrung durch eine durch Electricität erzeugte Erwärmung der Flüssigkeiten entstanden sei, dass ich ohne Bedenken diese naturgemäße und zunächst liegende Erklärung als die richtige ansah.

Bei der zweiten nach der Veröffentlichung der Quincke'schen Arbeit von mir unternommenen Untersuchung wurde der folgende Apparat benutzt (Taf. VII Fig. 2).

Ein 3 cm weites, ungefähr 8 cm hohes cylindrisches Glasgefäß *AB* ist oben mit einem Hals und einem Trichter versehen; in den Hals passt ein gut eingeschliffenes 0,5 cm weites und 18,5 cm langes Glasrohr *AC*, an dessen oberem Ende ein 0,04 cm weites, 6 cm langes Capillarrohr *CD* angeschmolzen ist.

In halber Höhe des Cylinders sind in diametraler Stellung zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche im Innern des Gefäßes je eine rechteckige, 1,5 cm breite und 4,5 cm hohe Platinplatte *P* tragen; der Abstand der parallelen Platten beträgt ungefähr 1,5 cm. Die aus dem Cylinder herausragenden Enden der Drähte tauchen in Quecksilber, welches die angeschmolzenen 22 cm langen Glasröhren *EF* und *GH* ausfüllt; die eine

Quecksilbersäule wurde mit der Elektricitätsquelle, die andere mit der Erde in Verbindung gesetzt.

Die Füllung des Apparats mit der zu untersuchenden Flüssigkeit geschah in einfacher Weise, welche wohl nicht beschrieben zu werden braucht; es ist nur zu bemerken, dass die eingeschliffene Glas- und Capillarröhre immer mit derselben Flüssigkeit gefüllt war, welche sich auch im Gefäss befand.

Um den Apparat gegen Wärmezufuhr von aussen zu schützen, wurde derselbe in eine umgestülpte, mit destillirtem Wasser gefüllte Glasglocke *IKL* gebracht und diese durch einen grossen Kork *IL* verschlossen; die drei Glasmäntel gingen selbstverständlich durch den Kork hindurch. Durch diese Einrichtung gewinnt der Apparat an Handlichkeit, und man braucht nicht zu befürchten, dass die eingeschliffene Glasmäntel gelockert werde beim Einsetzen des ganzen Apparats in ein recht grosses Gefäss, welches mit einem Gemisch von fein gestossenem Eis und destillirtem Wasser gefüllt war.

Mit der grössten Sorgfalt wurde darauf Acht gegeben, dass die Temperatur vor einer Beobachtung auch wirklich überall im Apparat 0° betrug; erst viele Stunden nach dem Einsetzen des Apparates in das Eiswasser und nach öfterem Schütteln war dies erreicht. Da nämlich einige der untersuchten Flüssigkeiten sehr schwerflüssig und die Wärme schlecht leitend sind, so könnte es sonst vorkommen, dass etwa in der Mitte der Flüssigkeit eine etwas höhere Temperatur als 0° vorhanden wäre und nun beim Durchleiten der Electricität, welches eine heftige Bewegung der Flüssigkeit zur Folge hat, diese wärmeren Theile mit der kalten Wand in Berührung kämen; dadurch würde dann eine Temperaturerniedrigung und eine Volumenabnahme der Flüssigkeit entstehen, welche die eigentliche Beobachtung fälschen würde.

Die Glaswand des Apparates wurde absichtlich recht dick gewählt, um dem Einwand zu begegnen, dass möglicherweise die wahrgenommenen Volumenänderungen wenigstens zum Theil von einer Einwirkung der Electricität auf die Glaswand herführen, dass m. a. W. der Apparat als Thermometercondensator funktionirt hätte. Es bildet doch das den Apparat um-

gebende Wasser eine äussere Belegung und bei der schlechten Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit und dem geringen Abstand der Platinplatten von der Wand könnte eine Condensation von Electricität auf die Glaswand stattfinden.

Der Stand der Flüssigkeit in dem blos um ungefähr 3 cm aus dem Eiswasser hervorragenden Capillarrohr wurde mit einem horizontal aufgestellten, mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskop beobachtet.

Untersucht wurden: Schwefelkohlenstoff, Rüböl, Mandelöl und Wasser.

Das Resultat der Untersuchung entspricht vollständig dem mit dem ersten Apparat gefundenen. Rüböl und Mandelöl verhalten sich im wesentlichen wie Schwefelkohlenstoff und Wasser; bei der letzten Flüssigkeit fand in Uebereinstimmung mit der Voraussetzung, dass eine Erwärmung der Flüssigkeit durch die Electricität erzeugt werde, und der Temperatur von 0° entsprechend eine Volumenverminderung statt.

Niemals habe ich etwas anderes gefunden, wie oft die Versuche auch wiederholt wurden, und in wie verschiedener Weise die Electrisirung auch vorgenommen wurde. Auch der Charakter der Erscheinung stimmt vollständig mit der Annahme überein, dass blos eine Erwärmung der Flüssigkeit stattgefunden habe.

Nach dem was oben mitgetheilt worden ist, wird es begreiflich sein, dass ich meine Versuche und Berechnungen über die durch Electricität bewirkte Form- und Volumenveränderungen von dielectrischen Körpern nicht früher und auch jetzt nur zum kleinern Theil veröffentlicht habe.

Zum Schluss möchte ich denjenigen Fachgenossen, welche vielleicht eine electrische Deformation eines festen Körpers zu sehen wünschen, ohne dieselbe messend verfolgen zu wollen, folgenden Versuch empfehlen, den ich im Jahr 1876 angestellt und bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung zu Baden-Baden (1879) unter anderen mitgetheilt habe.¹⁾ Ein ungefähr 16 cm breiter und 100 cm langer, rechteckiger Streifen aus

1) Röntgen, Tageblatt der 52. Versammlung, p. 184 1879.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XI.

düninem, rothem Kautschuk wird oben und unten zwischen je zwei Holzleistchen festgeklemmt; die obere Klemme wird an irgend einem Arm oder Haken so befestigt, dass das Kautschukband frei herunterhängt; an die untere Klemme werden Gewichte gehängt, welche den Streifen ungefähr auf die doppelte Länge ausdehnen. Nachdem man gewartet hat, bis die elastische Nachwirkung unmerklich geworden ist, beobachtet man den Stand des untern Endes des Streifens, etwa an einer daneben aufgestellten Papierscala, und lässt nun den Kautschuk von einem Gehülfen electrisiren. Der Gehülf hält zu diesem Zweck in jeder Hand einen isolirten Spitzenkamm, von denen der eine mit der positiven, der andere mit der negativen Electrode einer kräftigen Holtz'schen Maschine in leitender Verbindung steht; zwischen den parallel gehaltenen Kämmen hängt das Kautschukband, dasselbe wird aber nicht von den Spitzen berührt. Indem nun der Gehülf etwa am obern Ende anfängt und allmählich mit beiden Kämmen herunterfährt, wird ein immer grösserer Theil des Kautschuks electrisirt; dem entsprechend beobachtet man eine fortwährende Längenzunahme des Bandes, welche schiesslich, wenn der ganze Streifen electrisirt ist, mehrere Centimeter beträgt. Da trockener Kautschuk ein guter Isolator ist, dauert diese Verlängerung längere Zeit. Dieselbe kann aber, wenigstens zum grössern Theil aufgehoben werden, indem man den Streifen entladet, was in ähnlicher Weise geschieht wie das Laden; nur müssen jetzt beide Kämme zur Erde abgeleitet sein.

Auch Herr Quincke hat (1880) ähnliche Versuche veröffentlicht und glaubt aus denselben schliessen zu dürfen, dass die Elasticität der festen Körper durch electrische Kräfte geändert werde; ich halte eine solche Schlussfolgerung wiederum für sehr gewagt und habe nach einer Prüfung der Quincke'schen Versuche keine Veranlassung gefunden, diese Auffassung zu der meinigen zu machen; da ich jedoch befürchte, dass der vorliegende Aufsatz eine zu grosse Ausdehnung erhalten würde, so möchte ich die Mittheilung der Motive zu meinem ablehnenden Verhalten unterlassen.

Giessen, September 1880.

IV. Ueber Lichtenberg'sche Figuren und electrische Ventile; von Wilhelm von Bezold.

(Aus den Sitzungsber. d. k. b. Acad. d. Wissensch. 1880. Heft IV; mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Vor kurzem haben die Herren E. Mach und S. Doubrava zwei Abhandlungen veröffentlicht¹⁾, in welchen sie gegen meine Untersuchungen über Lichtenberg'sche Figuren mehrfache Einwände erhoben, die ich nicht als begründet anerkennen kann. Ich erlaube mir deshalb, dieselben hier etwas näher zu beleuchten und zugleich noch einige bisher nicht veröffentlichte Versuche zu beschreiben, welche mir ebenfalls zu Gunsten meiner früher dargelegten Anschauungen zu sprechen scheinen.

Zunächst möchte ich den auf p. 3 der erstgenannten von beiden Herren gemeinschaftlich verfassten Abhandlung gemachten Vorwurf zurückweisen, als sei ich im Grunde genommen nicht über den von Herrn Reitlinger viel früher schon erreichten Standpunkt hinausgegangen. Selbst zugegeben, dass die von mir nach Analogie mit Flüssigkeitsbewegungen versuchte Erklärung²⁾ für die Verschiedenheit der beiden Lichtenberg'schen Figuren nur als eine Hypothese zu betrachten sei, und als solche wurde sie von mir auch ausdrücklich bezeichnet, so scheint mir doch die Herstellung der mannigfaltigen Figuren durch Combinationen einfacher Funkenentladungen mit Hülfe der Electrisirmschine ein nicht unwesentlicher Fortschritt im Vergleiche zu der Anwendung des Inductionsapparates, der in die Einzelheiten der Bildung keinen Einblick gewährt. Desgleichen dürften die konsequente Verfolgung aller einzelnen Umstände, welche bei Entstehung dieser Figuren in Betracht kommen können, die nach den verschiedensten Richtungen hin angestellten Messungen, welche die Reitlinger'schen an Genauigkeit weit übertreffen, doch Arbeiten

1) E. Mach u. S. Doubrava, Wien. Ber. 17. Juli 1879. II. Wied. Ann. 9. p. 61 ff. 1880. — ferner, Doubrava, Untersuchungen über d. beid. electr. Zustände. Prag 1881 (?)

2) W. v. Bezold, Pogg. Ann. 144. p. 588 ff. 1871.

sein, welche unter allen Bedingungen einmal gemacht werden mussten und von jedem, der sich weiter mit diesem Gegenstande beschäftigen will, kaum unberücksichtigt bleiben können.

Dies vorausgeschickt, mögen nun einzelne Einwände einer genaueren Würdigung unterzogen werden.

Um den Leser rasch über meine früher ausgesprochene Ansicht zu orientiren, sei bemerkt, dass ich Versuche angestellt habe mit Flüssigkeiten, bei welchen bald eine Bewegung von einem Centrum aus nach der Peripherie, bald im umgekehrten Sinne rasch und vorübergehend eingeleitet wurde. Ich bediente mich dazu einer gallertartigen Masse, wie man sie durch Aufquellen von Traganth im Wasser erhält. Spritzt man auf die Oberfläche einer solchen Masse Farbe, welche mit Weingeist und Ochsengalle angemacht ist, in ganz feinen Partikelchen und saugt man nun z. B. in einer a. a. O. p. 540 angegebenen Weise etwas von der Oberfläche dieser Flüssigkeit auf, so ordnen sich die Farbträpfchen strahlenförmig an, und man erhält ein Bild, welches der positiven Lichtenberg'schen Figur ausserordentlich ähnlich ist; lässt man dagegen aus dem in feiner Spitze endigenden Röhrchen etwas Flüssigkeit auf die Fläche austreten, so schiebt diese die Farbpartikelchen vor sich her, und die so entstehende Figur zeigt eine kreisrunde Begrenzung ganz ähnlich wie die negative Lichtenberg'sche.

Hierbei macht sich auch bei gleicher Störung des Gleichgewichtes der Grössenunterschied in demselben Sinne geltend, wie bei den Lichtenberg'schen Figuren.

Diese Versuche veranlassten mich zu der Aufstellung der Hypothese, dass man in den Lichtenberg'schen Figuren wesentlich die fixirten Bilder der durch die Entladung hervorgerufenen Bewegungen der Luft oder des Gases vor sich habe.

Herr Mach glaubt, die Analogie zwischen diesen beiden Arten von Versuchen als eine sehr äusserliche bezeichnen zu sollen, eine Anschauung, die sich jedoch bei genauerer Be trachtung kaum aufrecht erhalten lässt.

So zeigen z. B. die beiden Arten von positiven Figuren, wenn man diese Bezeichnung anwenden will, die gleiche Art der Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, mit der ihre Bildung vor sich geht. Erzeugt man die Lichtenberg'schen Figuren

unter ausschliesslicher Benutzung guter Leiter, so werden die Strahlen ganz geradlinig, sie verlaufen genau radial. Gerade so, wenn man den Saugversuch in der Flüssigkeit sehr rasch ausführt. Schaltet man bei der Herstellung der Lichtenberg'schen Figur sehr schlechte Leiter in den Schliessungsbogen ein, so krümmen sich die einzelnen Strahlen in höchst auffallender Weise, man erhält jene Figuren, welche Reitlinger mit Seekrabben verglichen hat. Dieselben Verkrümmungen bemerkte man bei der auf der Flüssigkeit gebildeten Figur, wenn das Saugen langsam von statthen geht. Das ist doch ein Parallelismus in beiden Gruppen von Erscheinungen, der unwillkürlich auf den Gedanken führen muss, dass man es hier nicht blos mit einer oberflächlichen Analogie zu thun habe.

Aehnlich verhält es sich, wenn man der Lichtenberg'schen Figur während ihrer Bildung Hindernisse in den Weg stellt. Scheidewände aus isolirendem Materiale senkrecht auf die zur Darstellung der Figuren dienende Hartgummiplatte aufgesetzt, weisen den Strahlen der positiven Figuren Wege an, die bei nahe genau mit den Stromlinien zusammenfallen, die man in einer Flüssigkeitsplatte beim Saugen nach einer Spalte hin erhält.

Die Fig. 3 und 13 Taf. V meiner oben citirten Abhandlung lassen dies in sehr anschaulicher Weise erkennen.

Vor allem aber zeigen diese Figuren, dass die Strahlen der positiven Figur durchaus nicht immer den Kraftlinien entsprechen, da diese durch die aufgestellten Scheidewände keinesfalls in diesem Sinne modifizirt werden können.

Ein anderer Einwand, welchen die Herren Mach und Doubrava gegen die Anschauung vorbringen, dass die Lichtenberg'schen Figuren wesentlich durch die Bewegung der Luft bedingt würden, besteht darin, dass die electrischen Vorgänge, deren Bilder man in diesen Figuren vor sich habe, ungleich rascher sich abspielten, als dies von Luftbewegungen denkbar sei. Ein auf p. 340 meiner oben citirten Abhandlung angeführter Versuch beweist jedoch das Gegentheil, er lehrt vielmehr, dass die Bildung der Lichtenberg'schen Figuren bei Anwendung eines schlecht leitenden Schliessungsbogens sogar sehr langsam vor sich geht.

Dass sie aber auch bei Anwendung guter Leiter wenigstens in Luft von gewöhnlicher Dichte nicht sehr rasch erfolge, ergibt sich daraus, dass es nicht möglich war, durch benachbarte starke Electromagnete eine andere Krümmung der Strahlen hervorzurufen (a. a. O. p. 534), dass sie mithin electrodynamischen Einflüssen nicht zugänglich sind, während es leicht möglich ist, ihre Abhängigkeit von electrostatischen nachzuweisen.

Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass eine solche Einwirkung kräftiger Magnete bei Bildung der Figuren in verdünnten Gasen wohl merkbar sein wird, da ja die Lichterscheinungen in Geissler'schen Röhren demselben so sehr unterworfen sind. Leider mangelt mir im Augenblicke die Zeit, die Untersuchung nach jener Seite hin auszudehnen.

Alle die bisher berührten Einwände beziehen sich nur auf die von mir entwickelten theoretischen Anschauungen, beziehungsweise Hypothesen. An einer andern Stelle wird auch die Richtigkeit eines der mitgetheilten Versuche in Zweifel gezogen. Hier handelt es sich jedoch im wesentlichen um ein Missverständniss.

Es betrifft dies den von mir angestellten Umkehrungsversuch im Charakter der Figuren, auf den ich eben durch die Analogie mit Flüssigkeitsbewegungen geführt worden war. Ich bediente mich dabei eines auf die Ebonitplatte geklebten Stanniolringes, den ich mit dem Zuleiter in Verbindung setzte, während die Ableitung im Centrum oder bei Platten ohne untere Belegung auch unterhalb des Centrums auf der andern Plattenfläche vorgenommen wurde. Bei jeder dieser Anordnungen ergab sich, dass unter Benutzung des Ringes als Zuleiter für die negative Electricität die Figur sich verhältnissmäßig stark nach innen entwickelte, und einen strahligen Charakter hatte, während die positive kleinere Ausdehnung zeigte und in vielen Fällen vollkommen kreisförmige Begrenzung.

In der ersten von den beiden Herren gemeinschaftlich verfassten Abhandlung wird gegen die Beweiskraft dieses Versuches der Umstand angeführt, dass die Strahlen der negativen Figur, von denen ich gesprochen habe, eigentlich nur als langgestreckte durch die gegenseitige Einwirkung benachbarter

Figuren in gewissem Sinne plattgedrückte negative Figuren zu betrachten seien.

Ich kann diesen Einwurf, welcher sich offenbar auf Taf. V Fig. 11 meiner Abhandlung bezieht, nicht als ganz unberechtigt zurückweisen, aber bleibt er denn auch bei dem Versuche, wie ihn Fig. 10 Taf. V der genannten Abhandlung versinnlicht stichhaltig? Und wie ist es zu erklären, dass bei Anwendung positiver Electricität die letztere nur so schwer in's Innere des Ringes sich verbreitet und bei richtig gewählten Schlagweiten in diesem Falle vollkommen kreisrunde Begrenzungen erzielt werden? Mit denselben Schlagweiten, welche bei negativer Electricität die Fig. 10 Taf. V liefern, erhält man unter Anwendung positiver Electricität einen einfachen Ring, der nur an Breite den Stan-nitring ein wenig übertrifft.

Dieser Versuch ist es, den ich vor allen anderen für die Richtigkeit meiner Anschauungen in Anspruch nehmen möchte.

Die Wiederholung desselben ist jedoch Herrn Doubrava nicht gelungen. Der Grund dafür ist ein sehr einfacher. Erstens hat er nur einen Ring auf die Ebonitplatte gelegt, statt ihn vorsichtig auf dieselbe zu kleben, ein Verfahren, das von vornherein die Versuche unrein machen musste, vor allem aber hat er dabei ganz falsche Dimensionen des Ringes in Anwendung gebracht.

Ich benutzte Ringe von etwa 3 cm Durchmesser und Schlagweiten von wenigen Millimetern, Herr Doubrava nimmt einen solchen von 10 cm Durchmesser, während seine Schlagweiten wenigstens der Abbildung nach ungefähr die gleichen gewesen sein dürften. Bei solchen Dimensionen kommt die Krümmung viel zu wenig in Betracht, und erst wenn die Durchmesser der mit Anwendung einfacher Spitze entstehenden Figuren jenem des Ringes gleich werden oder ihn übertreffen, darf man erwarten, die von mir erhaltenen Resultate wieder zu finden.

Gerade durch diese Art der Wiederholung des Experiments hat Herr Doubrava bewiesen, dass ihm der von mir verfolgte, meinen Versuchen zu Grunde liegende Gedankengang vollkommen fremd geblieben ist.

Nach dem hier Gesagten besteht für mich kein Grund

von meiner früheren Anschauung abzugehen, wonach man bei der positiven Lichtenberg'schen Figur unmittelbar an der isolirenden Fläche eine Bewegung von der Peripherie nach der Spitze, mithin nach dem Centrum, bei der negativen eine entgegengesetzt gerichtete anzunehmen habe, wenigstens in Luft und ähnlich sich verhaltenden Gasen.

Dagegen ist gerade bei der Bedeutung, die diese Hypothese der Luft oder dem Gase beilegt, der Gedanke nicht ausgeschlossen, dass in anderen Körpern, z. B. in Terpentinöl, vollkommen andere Verhältnisse obwalten. Mit meiner Anschauung würde übrigens auch das eigenthümliche Verhalten der Holtz'schen Trichterröhren¹⁾ übereinstimmen. Es sind dies bekanntlich Geissler'sche Röhren, welche im Innern eine Anzahl von Trichtern besitzen, die zu feinen Spitzen ausgezogen und nur an diesen Spitzen mit kleinen Oeffnungen versehen sind.

Werden zwei solche Röhren in der Art verbunden, dass sie einem durchgehenden Strome zwei Wege darbieten, so benutzt derselbe doch nur den einen von beiden, wenn die Richtung der Trichterspitzen in beiden die entgegengesetzte ist, und zwar jenen, bei welchem der positive Strom den Weg von der Spitze jedes einzelnen Trichters zur Basis desselben zu machen hat.

Würde man in einer solch' verzweigten Röhre jene Stellen, wo sonst die Leitungsdrähte eingeschmolzen sind, öffnen und dann hineinblasen, so würde der Luftstrom den andern Weg benutzen, er würde sich wesentlich durch jene Röhre fortpflanzen, in welcher er die Trichter von der Basis nach der Spitze zu durchlaufen hätte.

Der Luftstrom verhielte sich demnach wie ein von einem negativen Pole ausgehender Entladungsstrom, und die Ueber-einstimmung zwischen beiden Arten von Erscheinungen wäre auch hier wieder vollkommen hergestellt, wenn man annähme, dass bei dem Entladungsstrom in der Axe der Röhre eine Bewegung der Gastheilchen vom negativen nach dem positiven Pole zu stattfinde.

1) Holtz, Pogg. Ann. 184. p. 1 ff. 1868. 155. p. 649. 1875. Wied. Ann. 10. p. 336. 1880.

Die Erscheinungen im galvanischen Lichtbogen sind bekanntlich auch leichter mit dieser Anschauung in Einklang zu bringen.

Solche Betrachtungen veranlassten mich schon vor Jahren, auch den sogenannten electrischen Ventilen Aufmerksamkeit zu schenken, und ich beschreibe einige hierauf bezügliche, meines Wissens bisher noch nicht veröffentlichte Erscheinungen um so lieber, als ich im Vorhergehenden noch wenig Neues gebracht habe. Denn streng genommen sind die eben gemachten Darlegungen der Hauptsache nach grössttentheils schon in meinen älteren Abhandlungen enthalten. Aber da sie unbedacht geblieben oder wenigstens nicht genug gewürdigt worden zu sein scheinen, so war ich gezwungen, dieselben, wenn auch in anderer Form und in anderem Zusammenhange, noch einmal vorzutragen.

Die eben angedeuteten neuen Versuche, bei welchen ich mich übrigens nur auf die Beschreibung beschränke sind die folgenden:

Klebt man auf eine Ebonitplatte Stanniolstreifen, welche sich gabelförmig verzweigen, und lässt man dieselben abwechselnd in Scheiben oder in einfach abgestumpften Spitzen endigen, sodass immer Scheibe und Spitze einander gegenüber stehen, so stellt das Stanniol die ebene Projection eines Gaugain'schen electrischen Ventiles dar. Thatsächlich wirkt es auch wie ein solches.

Verbindet man z. B. die beiden aus einem Stamme entsprungenen Zweige A und A' mit dem positiven Conductor einer Electrisirmschine, B und B' mit der Erde, so springt der Funke immer zwischen A und B über. Führt man hingegen den Zweigen A und A' negative Electricität zu, während B und B' mit der Erde verbunden bleiben, so erfolgt das Ueberspringen immer zwischen A' und B' genau wie beim Gaugain'schen Ventile, wo auch der Uebergang stets so eintritt, dass die positive Electricität von der kleinen Kugel zur grossen übergeht.

Zugleich aber entstehen auf der Ebonitplatte bei Besäubern Figuren, die den Lichtenberg'schen verwandt sind.

In Fig. 3 Taf. VII sind diese Figuren in halber natürlicher

Grösse dargestellt, wie man sie erhält, wenn *A* und *A'* mit dem positiven Conductor, *B* und *B'* mit der Erde in Verbindung ist. Hierbei legt sich zunächst bei Bestäuben mit dem bekannten Gemische von Schwefel und Mennige der Schwefel auf *A* und *A'*, die Mennige auf *B* und *B'* nieder. Zugleich bilden sich die eigenthümlichen der positiven Figur eigenen Strahlen. Der Farbenunterschied zwischen Schwefel und Mennige ist in der Figur durch den hellern oder tiefern Ton versinnlicht.

Es ist sehr merkwürdig, dass diese Strahlenfigur vorzugsweise an jener Stelle sich ausbildet, wo kein Funke zu Stande kommt, während sie sich an der eigentlichen Funkenstrecke zwischen *A* und *B* nur in verkümmter Weise entwickelt.

Aehnlich verhält es sich bei der negativen Entladung, auch dort tritt die der Lichtenberg'schen analoge Figur vorzugsweise an jener Stelle auf, wo der Funke nicht überspringt.

Es scheint also, dass Funke und Lichtenberg'sche Figur hier gewissermassen eine stellvertretende Rolle spielen.

Bei Anwendung negativer Electricität sind die entstehenden Figuren höchst unscheinbar, nichts destoweniger aber sehr mannigfaltig. Während sie häufig eine blosse Umränderung bilden mit den charakteristischen abgerundeten Hervorragungen, so treten in anderen Fällen auch streifige Figuren auf.

Eine solche streifige Figur ist in Fig. 4 Taf. VII abgebildet, wo die Stanniolbelegungen nicht zu einem Ventile angeordnet waren, sondern nur ein abgerundeter Streifen einer in ein Scheibchen endigenden Belegung gegenüber stand, und ersterer mit dem negativen Conductor beziehungsweise mit dem Funkenmikrometer, das Scheibchen aber mit der Erde in Verbindung stand, sodass der Funke gezwungen wurde, einen Weg zu nehmen, den er im Ventile nicht einschlagen würde.

Man kann übrigens auch noch in anderer Weise electrische Ventile mit Hülfe von Stanniolbelegungen auf isolirenden Platten herstellen.

Klebt man z. B. zwei Stanniolringe auf eine solche, und stellt man durch vier aufgesetzte Nadeln, von denen die einen auf den Ringen, die anderen auf den Centren der Ringe auf-

sitzen, eine Verbindung der Art her, dass ein Ring und ein centraler Zuleiter mit dem einen Conductor der Electrisirmaschine, das andere Paar mit dem andern oder mit der Erde verbunden ist, so springt der Funke nur zwischen einem Zuleiter und dem entsprechenden Ringe über, und zwar immer so, dass die positive Electricität vom Centrum zum Ringe geht. Die eben beschriebene Anordnung wird durch das Schema Fig. 4^a Taf. VII versinnlicht

Von einer eingehendern Untersuchung der eben geschilderten Erscheinungen muss ich leider vorerst absehen, da meine Zeit anderweitig zu sehr in Anspruch genommen ist; ich würde mich freuen, wenn sie vielleicht von anderer Seite her aufgenommen und weiter verfolgt würden.

V. Ueber die electromotorischen Kräfte einiger Zinkkupferelemente; von Dr. Fr. Fuchs,

Privatdocenten in Bonn.

Vor einigen Jahren habe ich mich längere Zeit damit beschäftigt, die electromotorischen Kräfte von Zinkkupferelementen verschiedener Zusammensetzung zu bestimmen, um dadurch das Material zur Beurtheilung des im electrolytischen Processe stattfindenden Energieumsatzes zu gewinnen. Die Versuchsreihe wurde indessen bald nach Herstellung der geeigneten Bedingungen durch die Ungunst der äusseren Umstände unterbrochen. Da sich nun meine Absicht, die Untersuchung wieder aufzunehmen, so bald nicht realisiren durfte, so erlaube ich mir, die gewonnenen Zahlen nachträglich mitzutheilen.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Der Strom von einigen Bunsen'schen Elementen ging durch ein Voltameter, zwei Rheostaten, einen Platindraht *a b* und kehrte dann zu der Säule zurück. Eine mit den Punkten *a* und *b* des Platindrahtes verbundene Nebenleitung enthielt einen Stromschlüssel, ein Galvanometer und das zu prüfende Element, dessen positiver Pol der Eintrittsstelle des Stromes in den Platindraht zuge-

wendet war. Die Stromstärke in der Hauptleitung wurde nun mittelst der Rheostaten so regulirt, dass das in der Nebenleitung befindliche Galvanometer dauernd in Ruhe blieb. Das Voltameter wurde dann mit dem zur Aufnahme des Knallgases bestimmten Kolben in Verbindung gesetzt und nach einer gewissen mittelst einer genau gehenden Pendeluhr bestimmten Zeit t wieder entfernt. Wird die Galvanometernadel während dieser Zeit auf Null gehalten, so ist die zwischen den Punkten a und b bestehende Potentialdifferenz fortwährend gleich der electro-motorischen Kraft E des zu untersuchenden Elementes. Die Stromstärke J in dem Drahte $a b$, dessen Widerstand mit w bezeichnet wird, ist also:

$$J = \frac{E}{w}.$$

Da nun die Stromesintensität im Voltameter der Stromstärke in dem Drahte $a b$ gleich ist, so ist

$$J = \frac{z}{t},$$

wenn man mit z das in der üblichen Weise reducire Volumen des in der Zeit t entwickelten Knallgases bezeichnet. Mithin ist

$$E = \frac{z w}{t}.$$

Das Volumen z des Knallgases wurde in Cubikcentimetern, die Zeit t in Minuten gemessen. Der Widerstand w war gleich 1,002 Siemens. Die Versuchszeit t betrug 13 oder $13\frac{1}{2}$ Minuten.

Das angewendete Verfahren stimmte also im wesentlichen mit dem von Waltenhofen angegebenen überein; nur wurde die Stromesintensität in der Hauptleitung statt mit der Tangentenbussole direct durch Ermittelung der in der Zeiteinheit electrolytisch entwickelten Knallgasmenge bestimmt.

Der mit der Nebenschliessung zu verbindende Leiter bestand aus einem Platindrahte und zwei kurzen an dessen Enden angelötheten Kupferstäben.

An zwei Punkten a und b dieser Ansatzstücke waren die zur Nebenleitung führenden Drähte angelöhet. Die Kupferstäbe waren wohl isolirt auf einem Korke befestigt, welcher auf einen mit Weingeist gefüllten Cylinder gesetzt wurde. Der

ganze Platindraht war somit von Weingeist umgeben, wodurch eine Widerstandsänderung desselben infolge der in ihm stattfindenden Wärmeentwickelung ausgeschlossen wurde.

Der Widerstand zwischen den Punkten a und b wurde mittelst einer Modification der Wheatstone'schen Methode bestimmt, welche zwar zeitraubender, aber dafür auch merklich genauer als das gewöhnliche Verfahren ist, da bei derselben der Widerstand der Verbindungsdrähte und der Klammern nicht in Betracht kommt.

Man stelle sich vor, dass der eine Zweig der Wheatstone'schen Drahtcombination den zu bestimmenden Widerstand ab und einen Normalwiderstand cd , sowie die nötigen Verbindungsdrähte und Klemmen enthält, während der andere Zweig durch einen über eine Scala gespannten Draht gebildet wird. Es werde nun der Brückendraht successive an die Punkte a , b , c , d angelegt und die Galvanometernadel jedesmal durch Verschiebung des den Scaldendraht berührenden Contactes auf Null gestellt. Auf diese Weise werden also die Punkte α , β , γ , δ des Scaldendrahtes ermittelt, deren Potentialniveau dem der Punkte a , b , c , d beziehungsweise gleich ist. Diese Punkte gleichen Potentialniveaus behaupten auch bei einer Änderung der Stromesintensität in der Hauptleitung dauernd ihre Lage.

Der zu bestimmende Widerstand ab verhält sich nun zu dem Normalwiderstand cd wie die Länge $\alpha\beta$ zu der Länge $\gamma\delta$. Will man die Längen $\alpha\beta$ und $\gamma\delta$ auf dieselbe Seite des Scaldendrahtes fallen lassen, um dadurch den aus den Ungleichheiten desselben stammenden Fehler thunlichst zu eliminiren, so kann dieses dadurch erreicht werden, dass man nach der Ermittelung der Punkte α , β die Widerstände vertauscht und alsdann die Punkte γ , δ bestimmt.

Bei Anwendung dieses letzteren Verfahrens ergab sich der Widerstand des Drahtes ab in verschiedenen Versuchen zu 1,002; 1,002; 1,001 Siem. Der Normalwiderstand war ein Siemens'scher Einheitsetalon.

Das Knallgas wurde über Wasser aufgefangen, durch welches das Gas zur Verhütung der Absorption vorher längere

Zeit hindurch geleitet worden war.¹⁾ Das zur Aufnahme des Knallgases bestimmte Gefäss war ein Kolben, an welchen ein mit einer Scale versehenes Glasrohr angeschmolzen war. Der Kolben war durch Wägung des Quecksilberinhaltes calibrirt worden, so dass das Volumen desselben bis zu einem jeden Theilstrich genau bekannt war.

Um die Temperatur des Knallgases, deren Kenntniss zur Berechnung der Dampfspannung und zur Reduction des Volumens erforderlich ist, möglichst genau bestimmen zu können, war der Kolben mitsammt dem Ansatzrohre in einen grösseren Kolben mit abgesprengtem Boden eingelassen. Der Aussenraum des Kolbens wurde mit Wasser gefüllt, so dass also das Knallgas nach dem Versuche allseitig von Wasser umgeben war. Die Temperatur des letztern wurde an einem in Fünftel-grade eingetheilten Thermometer abgelesen, welches vorher mit einem Normalthermometer verglichen worden war. — Mittelst eines in die Hauptleitung eingeschalteten Wheatstone'schen Rheostaten wurde dem Strome annähernd die gewünschte Stärke gegeben. Zur genaueren Regulirung des Stromes diente ein zweiter kleinerer Rheostat von folgender Einrichtung. Zwei mittelst zweier Ansatzstücke auf einem Kork befestigte Platin-drähte waren in einer beiderseitig offenen, durch eine Durchbohrung des Korkes hindurchgehenden Glasröhre ausgespannt. Mit Hülfe eines durch eine Schraube beweglichen Triebes konnte die letztere in einem mit Quecksilber gefüllten Reagensrohre auf und nieder bewegt werden. Die Ansatzstücke standen mit der Hauptleitung in Verbindung. Durch Drehung der Schraube konnten also grössere oder kleinere Stücke der Platin-drähte in den Stromkreis eingeschaltet und dadurch die Widerstandsänderungen der Hauptleitung in vollkommen continuirlicher Weise compensirt werden. Auf diese Art war es möglich, die astatische Nadel des in der Nebenleitung befindlichen sehr empfindlichen Galvanometers bei geringfügigen Schwankungen um die Gleichgewichtslage dauernd auf dem Nullpunkte zu halten.

Die zur Füllung des zu prüfenden Elementes verwendeten

1) Bei Fortsetzung der Versuche würde indessen die Auffangung des Gases über verdünnter Schwefelsäure vorzuziehen sein.

Substanzen waren als chemisch reine bezogen worden. Die Metalle wurden nicht gewechselt. Der Zinkstab wurde nach einem jeden Versuche durch Eintauchen in eine Lösung von Quecksilber in Salpetersäure neu amalgamirt.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen drücken in Cubikcentimetern das Volumen Knallgas aus, welches ein Element von der angegebenen Zusammensetzung in einer Minute in einem Stromkreise mit dem Gesamtwiderstande von einer Siemens'schen Einheit entwickeln würde.

Das Volumen des Knallgases ist auf die Temperatur von Null Grad und unter Berücksichtigung der Dampfspannung auf den Druck einer bei Null Grad 760 Millimeter langen Quecksilbersäule reducirt worden.

Die in einer Horizontalreihe stehenden Zahlen wurden successive in demselben Versuche gewonnen. Bei der Berechnung der Mittelzahlen sind nur die zuerst erhaltenen Zahlen benutzt worden, da sich die Zusammensetzung des Elementes im Laufe des Versuches infolge der Diffusion etwas ändert. Dieser Umstand hat übrigens, wie man aus den Horizontalreihen ersieht, keinen wesentlichen Einfluss auf die electromotorische Kraft des Elementes.

I. Amalg. Zink, Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd; Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, Kupfer.

Drei Gewichtstheile der Zinklösung enthielten einen Gewichtstheil des krystallisirten Salzes. Fünf Gewichtstheile der Kupferlösung enthielten einen Gewichtstheil des krystallisirten Salzes.

Versuch 1.	$E = 12,21$; 12,15
„ 3.	$E = 12,14$; 12,12
„ 5.	$E = 12,19$; 12,20; 12,18
„ 7.	$E = 12,23$; 12,19
„ 9.	$E = 12,24$; 12,21; 12,28; 12,25
	Mittel $E = 12,20$

II. Amalg. Zink, Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd; Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, Kupfer.

Drei Gewichtstheile der Zinklösung, vier Gewichtstheile der Kupferlösung enthielten einen Gewichtstheil des krystallisirten Salzes.

Versuch 16. $E = 12,18; 12,15$

„ 17. $E = 12,18; 12,18$

Mittel 12,18

III. Amalg. Zink, Schwefelsäure; Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, Kupfer.

Das specifische Gewicht der Schwefelsäure war gleich 1,131; fünf Gewichtstheile der Kupferlösung enthielten einen Gewichtstheil des krystallisirten Salzes.

Versuch 2. $E = 13,11; 12,84$

„ 4. $E = 13,10; 13,07; 13,05$

„ 6. $E = 13,10; 13,08; 13,05$

„ 8. $E = 13,22; 13,23; 13,14$

„ 10. $E = 13,22; 13,08$

Mittel 13,15

IV. Amalg. Zink, Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd; Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd, Kupfer.

Drei Gewichtstheile der Zinklösung, zwei Gewichtstheile der Kupferlösung enthielten einen Gewichtstheil des krystallisirten Salzes.

Versuch 11. $E = 12,52; 12,46$

„ 12. $E = 12,32; 12,32$

„ 13. $E = 12,40; 12,38$

Mittel 12,41

V. Zusammensetzung des Elementes wie in der vorigen Versuchsreihe; es sind jedoch zwei Volumina der Kupferlösung mit destillirtem Wasser auf fünf Volumina verdünnt worden.

Versuch 14. $E = 11,90; 11,92$

VI. Ueber die Messung electrischer Leistungsfähigkeiten; von G. Kirchhoff.

(Auszug aus dem Monatsbericht der Königl. Acad. der Wiss. zu Berlin vom 1. Juli 1880; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Zur Vergleichung der Widerstände kurzer Drähte hat Sir W. Thomson¹⁾ eine Methode angegeben, die auf einer Anordnung beruht, welche eine Modification der Wheatstone'schen Brücke ist. Eine andere Methode, die zu demselben Zwecke dienen kann, in mancher Hinsicht bequemer ist und, wie es scheint, an Genauigkeit jener nicht nachsteht, beruht auf der Anwendung eines Differentialgalvanometers, dessen Windungen so eingestellt werden können, dass ein Strom, der sie nach einander durchfliesst, keine Ablenkung der Magnetenadel hervorbringt. Bildet man aus den beiden zu vergleichenden Widerständen und einer Kette einen Kreis, schaltet als Nebenschliessungen zu jenen die beiden Drähte des Differentialgalvanometers ein und verändert den Widerstand des einen dieser Drähte so lange, bis die Ablenkung der Nadel verschwindet, so ist das Verhältniss der zu vergleichenden Widerstände gleich dem Verhältniss der Widerstände der Galvanometerdrähte, vorausgesetzt, dass den Windungen die bezeichnete Einstellung gegeben ist. Fügt man nun den beiden Galvanometerdrähten solche Widerstände hinzu, dass wiederum die Ablenkung der Nadel verschwindet, so ist auch das Verhältniss der hinzugefügten Widerstände gleich dem Verhältniss der zu vergleichenden.²⁾

Will man aus dem Widerstande eines Drahtes — sei dieser nach der einen oder nach der andern der erwähnten Methoden bestimmt — die Leistungsfähigkeit ermitteln, und kann man bei

1) W. Thomson. Phil. Mag. [4] 24. p. 149. 1862.

2) Hr. Tait hat eine ähnliche Methode mit der Thomson'schen verglichen und dieser überlegen gefunden; bei dem von ihm benutzten Differentialgalvanometer war aber, wie es scheint, nicht die Einrichtung getroffen, dass die Windungen verstellt werden konnten, und infolge hiervon musste er auf wesentliche Vortheile verzichten, die die im Texte empfohlene Methode darbietet. Edinb. Trans. 28. p. 737. 1877—78.

der Genauigkeit, die man beabsichtigt, einen Fehler nicht zu lassen, der von der Ordnung des Verhältnisses der Dicke des Drahtes zu seiner Länge ist, so darf man da, wo drei Zweige des leitenden Systemes zusammenstossen, die Ströme nicht mehr als lineare ansehen; es muss also eine Anwendung der Theorie der Stromverbreitung in nicht-linearen Leitern stattfinden.

Von dem Widerstande eines nicht-linearen Leiters kann man — streng genommen — nur unter der Voraussetzung sprechen, dass der Theil seiner Oberfläche, durch den Electricität strömt, aus zwei Flächen besteht, von denen innerhalb einer jeden das Potential constant ist. Die Differenz der Potentialwerthe in diesen beiden Electrodenflächen, wie sie genannt werden mögen, dividirt durch die Electricitätsmenge, die durch die eine oder die andere in der Zeiteinheit fliessst, ist dann eine Constante des Leiters, die eben der Widerstand desselben heisst. Es muss hier ein verwickelterer Fall ins Auge gefasst werden, der Fall, dass statt der zwei Electrodenflächen deren mehr vorhanden sind, von denen eine jede aber wieder eine Fläche gleichen Potentials sein soll.

Es sei n die Zahl der Electrodenflächen, es seien P_1, P_2, \dots, P_n die Potentialwerthe in ihnen und J_1, J_2, \dots, J_n die Electricitätsmengen, die durch sie in der Zeiteinheit in den Leiter hineinfliessen. Sind diese Intensitäten, zwischen denen die Relation

$$J_1 + J_2 + \dots + J_n = 0$$

bestehen muss, gegeben, so sind die Grössen P bis auf eine additive Constante bestimmt; wird diese c genannt, so ist nämlich

$$P_1 = c + a_{11}J_1 + a_{12}J_2 + \dots + a_{1n}J_n$$

$$P_2 = c + a_{21}J_1 + a_{22}J_2 + \dots + a_{2n}J_n$$

$$\dots \dots \dots \dots$$

$$P_n = c + a_{n1}J_1 + a_{n2}J_2 + \dots + a_{nn}J_n,$$

wodurch die Grössen a Constanten des Leiters bezeichnen, Constanten, die, beiläufig bemerk't, aber nicht unabhängig voneinander sind, sondern auf $\frac{n(n-1)}{2}$ voneinander unabhängige Grössen zurückgeführt werden können.

Nun werde angenommen, dass $n = 4$ ist, dass die Electrodenflächen 1 und 4 mit den Polen einer Kette, die Electrodenflächen 2 und 3 mit den Enden eines Drahtes (des einen

Drahtes eines Differentialgalvanometers) verbunden seien. Der Widerstand dieses Drahtes sei w . Es ist dann:

$$J_3 = -J_2, \quad J_4 = -J_1.$$

Ferner hat man einerseits $P_2 - P_3 = w J_2$, andererseits:

$$P_2 - P_3 = (a_{21} - a_{31} - a_{24} + a_{34}) J_1 + (a_{22} - a_{32} - a_{23} + a_{33}) J_2.$$

Setzt man:

$$a_{21} - a_{31} - a_{24} + a_{34} = \varrho, \quad a_{22} - a_{32} - a_{23} + a_{33} = r,$$

so folgt hieraus: $\varrho J_1 = (w - r) J_2$.

Die Grösse ϱ lässt sich bezeichnen als der Werth, den $P_2 - P_3$ in dem Falle hat, dass $J_2 = -J_3 = 0$ und $J_1 = -J_4 = 1$ ist. Ist der Leiter ein sehr langer, dünner Draht, und liegen die Flächen 1, 2 ganz nahe an dem einen, die Flächen 3, 4 an dem andern Ende, so ist ϱ der Widerstand des Leiters; bei anderer Gestalt des Leiters wird man ϱ einen Widerstand desselben nennen dürfen.

Man denke sich jetzt neben dem besprochenen Leiter einen zweiten, welcher auch die Eigenschaften besitzt, die jenem beigelegt sind. Den Grössen ϱ und r bei jenem mögen die Grössen P und R bei diesem entsprechen. Die Electrodenflächen 2 und 3 des zweiten Leiters sollen mit den Enden des zweiten Drahtes des Differentialgalvanometers verbunden sein, dessen erster Draht mit seinen Enden die Electrodenflächen 2 und 3 des ersten Leiters berührt; die Electrodenflächen 1 und 4 des zweiten Leiters sollen respective mit den Electrodenflächen 4 und 1 des ersten communieiren, die eine durch einen Draht, die zweite durch eine Kette. Es ist dann eine Anordnung hergestellt, wie sie am Anfange dieser Mittheilung beschrieben ist. Bei dieser Anordnung hat J_1 für beide Leiter denselben Werth, und dasselbe gilt auch für J_2 , wenn die Nadel des Galvanometers keine Ablenkung zeigt und dieses Instrument die vorausgesetzte Einrichtung besitzt. Ist W der Widerstand des zweiten Galvanometerdrahtes, so hat man daher:

$$PJ_1 = (W - R)J_2, \quad \text{also} \quad P(w - r) = \varrho(W - R).$$

Sind nun w' und W' zwei andere Werthe der Widerstände der beiden Galvanometerdrähte, bei denen die Nadel ebenfalls keine Ablenkung erleidet, so ist ebenso:

$$P(w' - r) = \varrho(W' - R);$$

es ist also auch:

$$P(w' - w) = \varrho(W' - W).$$

Kann man theoretisch den Widerstand ϱ durch die Leitungsfähigkeit und die Dimensionen des betreffenden Leiters ausdrücken, hat man diese Dimensionen gemessen, kennt man P und das Verhältniss der Widerstände $w' - w$ und $W' - W$, so kann man hiernach jene Leitungsfähigkeit berechnen.

Eine wesentliche Grundlage der angestellten Betrachtungen war die Voraussetzung, dass die Electrodenflächen Flächen gleichen Potentials sind. Eine Electrodenfläche, die diese Eigenschaft hat, kann man finden, wenn dem Leiter Electricität durch eine Fläche zugeführt wird, deren Dimensionen unendlich klein gegen alle Dimensionen des Leiters sind. Wenn man nämlich um einen Punkt dieser Fläche eine Kugel beschreibt mit einem Radius, der unendlich gross gegen ihre Dimensionen, aber unendlich klein gegen die Dimensionen des Leiters ist, so ist der innerhalb des Leiters befindliche Theil dieser Kugel eine Fläche gleichen Potentials, und er ist daher, wenn man ihn zur Begrenzung des Leiters, den man betrachtet, rechnet, eine Electrodenfläche der vorausgesetzten Art. In anderer Weise kann man eine solche finden, wenn der Leiter, ganz oder zum Theil, aus einem Cylinder von beliebig gestaltetem Querschnitt besteht, dessen Länge die Dimensionen des Querschnitts erheblich übertrifft, und wenn die Electricität am Ende desselben zuströmt. Ein Querschnitt, der von diesem Ende um ein mässiges Vielfaches der grössten Sehne des Querschnitts absteht, kann dann als eine Fläche gleichen Potentials, und also auch als eine Electrodenfläche der in Rede stehenden Art angesehen werden, wenn man ihn als zur Grenze des Leiters gehörig betrachtet.

Eine Anordnung, die hiernach benutzt werden kann, wenn die Leitungsfähigkeit eines Stoffes gemessen werden soll, der in Form eines Cylinders von mässiger Länge vorliegt, ist die folgende: Der Strom der Kette wird dem Stabe durch seine Enden zu- und abgeleitet; die Enden des einen Galvanometerdrahtes sind mit Spitzen in leitender Verbindung, die gegen die Mantelfläche desselben in zwei Punkten gedrückt werden,

deren Abstände von dem nächsten Ende ein mässiges Vielfaches der grössten Sehne des Querschnitts ausmachen. Als die Electrodenflächen 1 und 4 können dann zwei Querschnitte des Stabes betrachtet werden, die etwa in den Mitten zwischen einem Ende und der nächsten Spitze sich befinden, als die Electrodenflächen 2 und 3 zwei Kugelflächenstücke, die mit unendlich kleinen Radien um die beiden Spitzen beschrieben sind. Der Widerstand ϱ ist dann gleich dem Abstand der durch die beiden Spitzen gelegten Querschnitte, dividirt durch ihre Fläche und die Leistungsfähigkeit.

Es kann aber wünschenswerth sein, die ganze Länge des gegebenen Stabes auszunutzen, um den zu messenden Widerstand so gross als möglich zu machen. Hat der Stab die Gestalt eines rechtwinkligen Parallelepipedums, so empfiehlt sich dann die Anordnung, bei der von den vier Ecken einer langen Seitenfläche zwei einer langen Kante angehörige mit der Kette, die beiden anderen mit dem Galvanometerdrahte verbunden werden; wobei dann die Electrodenflächen 1, 2, 3, 4 die Octanten von vier unendlich kleinen Kugelflächen sind, deren Mittelpunkte in den genannten vier Ecken liegen. Die Methode ist in der Ausführung sehr bequem, und sie bietet auch insofern ein Interesse, als sie eine Anwendung der schönen Theorie der Stromverbreitung in einem rechtwinkligen Parallelepipedum bildet.

Hr. Greenhill¹⁾ hat bereits für das Potential in einem Punkte eines rechtwinkligen Parallelepipedums, dem durch einen Punkt die Electricität zuströmt und durch einen zweiten entzogen wird, einen Ausdruck aufgestellt, der hier zu Grunde gelegt werden kann. Ein Eckpunkt des Parallelepipedums sei der Anfangspunkt der Coordinaten, die von ihr ausgehenden Kanten seien die Coordinatenachsen, a , b , c die Längen der Kanten, x_1 , y_1 , z_1 die Coordinaten der positiven, x_4 , y_4 , z_4 die Coordinaten der negativen Electrode; ferner sei die Intensität des Stromes = 1 und k die Leistungsfähigkeit des Parallelepipedums; das Potential φ in Bezug auf den Punkt (x, y, z) ist dann:

1) Greenhill, Proc. of the Cambr. Phil. Soc. Oct. bis Dec. 1879. p. 293.

$$= \frac{1}{32abc k} \int_0^\infty dt (F_1 - F_4),$$

wo: $F_1 = \left(\vartheta_3 \left(\frac{x-x_1}{2a}, \frac{i\pi t}{4a^2} \right) + \vartheta_3 \left(\frac{x+x_1}{2a}, \frac{i\pi t}{4a^2} \right) \right)$

$$\times \left(\vartheta_3 \left(\frac{y-y_1}{2b}, \frac{i\pi t}{4b^2} \right) + \vartheta_3 \left(\frac{y+y_1}{2b}, \frac{i\pi t}{4b^2} \right) \right)$$

$$\times \left(\vartheta_3 \left(\frac{z-z_1}{2c}, \frac{i\pi t}{4c^2} \right) + \vartheta_3 \left(\frac{z+z_1}{2c}, \frac{i\pi t}{4c^2} \right) \right)$$

ist, F_4 aus F_1 entsteht, wenn der Index 4 an Stelle des Index 1 gesetzt wird, und:

$$\vartheta_3(w, \tau) = \sum e^{w(2v+vt)i}$$

ist, die Summe so genommen, dass für v alle ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ gesetzt werden. Bei Benutzung der partiellen Differentialgleichung, der die ϑ -Functionen genügen, kann man auf dem von Hrn. Greenhill bezeichneten Wege nachweisen, dass die hierdurch definirte Function φ der partiellen Differentialgleichung genügt, der sie genügen soll; man kann weiter zeigen, dass die Grenzbedingungen und die Stetigkeitsbedingungen erfüllt sind, die für φ gelten, und so beweisen, dass das in Rede stehende Potential bis auf eine additive Constante dem aufgestellten Ausdruck gleich sein muss.

Um den Werth von φ zu erhalten, der der oben bezeichneten Anordnung entspricht, setzen wir:

$$\begin{array}{lll} x_1 = 0 & y_1 = 0 & z_1 = 0 \\ x_4 = 0 & y_4 = 0 & z_4 = c. \end{array}$$

Benutzt man, dass:

$$\vartheta_3(w \pm \frac{1}{4}, \tau) = \sum (-1)^v e^{w(2v+vt)i} = \vartheta_0(w, \tau),$$

so ergibt sich dadurch:

$$F_1 - F_4 = 8 \vartheta_3 \left(\frac{x}{2a}, \frac{i\pi t}{4a^2} \right) \vartheta_3 \left(\frac{y}{2b}, \frac{i\pi t}{4b^2} \right) \left(\vartheta_3 \left(\frac{z}{2c}, \frac{i\pi t}{4c^2} \right) - \vartheta_0 \left(\frac{z}{2c}, \frac{i\pi t}{4c^2} \right) \right)$$

oder, da $\vartheta_3(w, \tau) - \vartheta_0(w, \tau) = 2\vartheta_2(2w, 4\tau)$,

$$\varphi = \frac{1}{2abc k} \int_0^\infty \vartheta_3 \left(\frac{x}{2a}, \frac{i\pi t}{4a^2} \right) \vartheta_3 \left(\frac{y}{2b}, \frac{i\pi t}{4b^2} \right) \vartheta_2 \left(\frac{z}{c}, \frac{i\pi t}{4c^2} \right) dt.$$

Um den durch ϱ bezeichneten Widerstand zu finden, hat man die Differenz der Werthe zu bilden, die dieser Ausdruck annimmt:

$$\begin{aligned} \text{für } & x = a & y = 0 & z = 0 \\ \text{und für } & x = a & y = 0 & z = c, \end{aligned}$$

vorausgesetzt, dass b die Länge derjenigen Kante ist, die senkrecht auf der Fläche der vier, als Electroden benutzten Ecken steht. Erwägt man, dass:

$$\vartheta_2(w+1, \tau) = -\vartheta_2(w, \tau),$$

und schreibt der Kürze wegen:

$$\vartheta(\tau) \text{ für } \vartheta(0, \tau),$$

so hat man hiernach:

$$\varrho = \frac{1}{abck} \int_0^\infty dt \vartheta_0\left(\frac{i\pi t}{4a^2}\right) \vartheta_3\left(\frac{i\pi t}{4b^2}\right) \vartheta_2\left(\frac{i\pi t}{c^2}\right).$$

Die numerische Berechnung dieses Integrals wird verhältnismässig leicht, wenn man dasselbe durch Einschiebung einer passenden Zwischengrenze in zwei theilt und an geeigneten Orten statt der ϑ -Functionen mit dem Modul τ die ϑ -Functionen mit dem Modul $-\frac{1}{\tau}$ einführt. Da:

$$\vartheta_0\left(\frac{i\pi t}{4a^2}\right) = \frac{2a}{V\pi} \frac{1}{Vt} \vartheta_2\left(\frac{4a^2 i}{\pi t}\right)$$

$$\vartheta_3\left(\frac{i\pi t}{4b^2}\right) = \frac{2b}{V\pi} \frac{1}{Vt} \vartheta_3\left(\frac{4b^2 i}{\pi t}\right)$$

$$\vartheta_2\left(\frac{i\pi t}{c^2}\right) = \frac{c}{V\pi} \frac{1}{Vt} \vartheta_0\left(\frac{c^2 i}{\pi t}\right)$$

ist, so kann man setzen:

$$\begin{aligned} \varrho = & \frac{4}{k\pi} \int_0^\lambda dt \frac{1}{Vt} \vartheta_2\left(\frac{4a^2 i}{\pi t}\right) \vartheta_3\left(\frac{4b^2 i}{\pi t}\right) \vartheta_0\left(\frac{c^2 i}{\pi t}\right) \\ & + \frac{1}{abkV\pi} \int_\lambda^\infty dt \frac{1}{Vt} \vartheta_0\left(\frac{i\pi t}{4a^2}\right) \vartheta_3\left(\frac{i\pi t}{4b^2}\right) \vartheta_0\left(\frac{c^2 i}{\pi t}\right), \end{aligned}$$

wo λ eine positive Grösse ist, über die nach Willkür verfügt werden kann. Der erste dieser beiden Theile von ϱ kann geschrieben werden:

$$\frac{8}{k\pi^{\frac{3}{2}}} \int_1^\infty dt \vartheta_2\left(\frac{4a^2 t^2 i}{\pi}\right) \vartheta_3\left(\frac{4b^2 t^2 i}{\pi}\right) \vartheta_0\left(\frac{c^2 t^2 i}{\pi}\right), \quad \text{oder, da:}$$

$$\vartheta_3(r) = \Sigma e^{r^2 \pi n^2}, \quad \vartheta_2(r) = \Sigma e^{(r+1)^2 \pi n^2}, \quad \vartheta_0(r) = \Sigma (-1)^n e^{n^2 \pi n^2},$$

$$\frac{8}{k\pi^{\frac{3}{2}}} \Sigma (-1)^n \int_1^\infty dt e^{-(2l+1)^2 a^2 + 4m^2 b^2 + n^2 c^2} t^2,$$

$$\frac{1}{V_k}$$

wo die Summe so zu nehmen ist, dass für jedes der Zeichen l, m, n alle ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ zu setzen sind.
Nun setze man:

$$\int_x^\infty dt e^{-t^2} = U(x),$$

also, wenn α eine positive Grösse bezeichnet:

$$\int_x^\infty dt e^{-\alpha^2 t^2} = \frac{1}{\alpha} U(\alpha x);$$

für diese Function $U(x)$ und für das Intervall von $x = 0$ bis $x = 3$ ist bekanntlich von Krampe eine Tafel berechnet; für grössere Werthe des Arguments findet man ihre Werthe mit Hülfe der semiconvergenten Reihe:

$$U(x) = \frac{e^{-x^2}}{2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2} \frac{1}{x^3} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{x^5} - \dots \right)$$

Setzt man noch zur weiteren Abkürzung:

$$\frac{1}{x} U(x) = f(x),$$

so wird der erste Theil von ϱ :

$$\frac{8}{k\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{V_k} \Sigma (-1)^n f\left(\sqrt{\frac{(2l+1)^2 a^2 + 4m^2 b^2 + n^2 c^2}{\lambda}}\right).$$

Was den zweiten anbetrifft, so lässt sich derselbe schreiben:

$$\frac{2}{abkV\pi} \int_1^\infty dt \vartheta_0\left(\frac{i\pi t^2}{4a^2}\right) \vartheta_3\left(\frac{i\pi t^2}{4b^2}\right) \vartheta_0\left(\frac{c^2 i}{\pi t^2}\right),$$

$$\text{oder: } \frac{2}{abk\sqrt{\pi}} \Sigma (-1)^l \int_1^\infty dt e^{-\left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}\right)\frac{n^2}{4} t^2} \vartheta_0\left(\frac{c^2 i}{\pi t^2}\right),$$

wo die Summe in Bezug auf l und m so zu nehmen ist, dass für diese Zeichen alle Zahlen von $-\infty + \infty$ gesetzt werden. Um das Glied dieser Summe, welches bestimmten Werthen von l und m entspricht, zu berechnen, mache man:

$$\left(\frac{l^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2} \right) \frac{\pi^2}{4} = \beta^2$$

mit der Festsetzung, dass β positiv ist; das Glied wird dann:

$$\frac{2}{abk\sqrt{\pi}} (-1)^l \Sigma (-1)^m \int_{V\lambda}^{\infty} dt e^{-\beta^2 t^2 - \frac{n^2 c^2}{t^2}},$$

wo bei der Summation für n alle Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ zu setzen sind, oder:

$$\frac{1}{abk\sqrt{\pi}} \frac{(-1)^l}{\beta} \Sigma (-1)^m \left\{ e^{2n\beta c} U\left(\beta V\lambda + \frac{nc}{\sqrt{\lambda}}\right) + e^{-2n\beta c} U\left(\beta V\lambda - \frac{nc}{\sqrt{\lambda}}\right) \right\}.$$

Für den Fall dass $\beta = 0$ ist, dass also gleichzeitig l und $m = 0$ sind, gilt dieses Resultat nicht; das diesen Werthen von l und m entsprechende Glied ist:

$$\frac{2}{abk\sqrt{\pi}} \int_{V\lambda}^{\infty} dt \vartheta_0\left(\frac{c^2 i}{nt^2}\right)$$

oder:
$$\frac{2}{abk\sqrt{\pi}} \int_{V\lambda}^{\infty} dt \Sigma (-1)^m e^{\frac{n^2 c^2}{t^2}}.$$

Da
$$\int dt e^{-\frac{t^2}{t^2}} = te^{-\frac{t^2}{t^2}} - 2\gamma U\left(\frac{t}{t}\right) + \text{const.},$$

so ist dieser Ausdruck:

$$= C + \frac{2}{abk\sqrt{\pi}} \Sigma (-1)^m \left(2nc U\left(\frac{nc}{\sqrt{\lambda}}\right) - V\lambda e^{-\frac{n^2 c^2}{\lambda}} \right),$$

wo C eine von λ unabhängige Grösse bedeutet, und wo für n stets sein absoluter Werth gesetzt werden möge. Den Werth von C lernt man kennen, wenn man dasselbe Glied berechnet, nachdem man

$$\vartheta_0\left(\frac{c^2 i}{nt^2}\right) \text{ durch } \frac{V\pi}{c} t \vartheta_2\left(\frac{i\pi t^2}{c^2}\right)$$

ersetzt hat; es wird dadurch:

$$\text{oder: } \frac{1}{abc k} \int_0^\infty dt \vartheta_2\left(\frac{i\pi t}{c^2}\right) e^{-\frac{(2\nu+1)^2 \pi^2 k}{4c^2}}.$$

$$\text{oder: } \frac{e}{abc} \frac{4}{\pi^2} \sum_{(2\nu+1)^2} \frac{1}{e^{(2\nu+1)^2 \frac{\pi^2 k}{4c^2}}}.$$

Indem man $\lambda = 0$ setzt und berücksichtigt, dass:

$$\sum_{(2\nu+1)^2} \frac{1}{e^{(2\nu+1)^2}} = \frac{\pi^2}{4}$$

$$\text{ist, ergibt sich: } C = \frac{e}{abc}.$$

Für den Versuch von hervorragendem Interesse ist der Fall, dass c als unendlich gross, a , b und λ als endlich anzusehen sind; in diesem Falle verschwinden von den Gliedern, deren Summe den Werth von ϱ bildet, alle, in denen n einen von Null verschiedenen Werth hat, und es wird:

$$\varrho = \frac{e}{abc} - \frac{2\sqrt{\lambda}}{abc\sqrt{\pi}} + \frac{2\sqrt{\lambda}}{abc\sqrt{\pi}} \Sigma (-1)^l f\left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{l^2 + m^2}{a^2 + b^2}}\right)$$

$$+ \frac{8}{k\pi^{\frac{3}{2}}\sqrt{\lambda}} \sum f\left(\sqrt{\frac{(2l+1)^2 a^2 + 4m^2 b^2}{\lambda}}\right),$$

wo die Summe so zu nehmen ist, dass für l und m alle ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$ gesetzt werden.

Macht man: $\lambda = \frac{2ab}{\pi}$, so folgt hieraus:

$$abc \cdot \varrho = c - \frac{\sqrt{8ab}}{\pi} \left\{ 1 - \Sigma (-1)^l f\left(\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{l^2 \frac{b}{a} + m^2 \frac{a}{b}}\right) \right\}$$

$$- 2 \Sigma f\left(\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{(2l+1)^2 \frac{b}{a} + 4m^2 \frac{a}{b}}\right),$$

$$\text{oder: } abc \cdot \varrho = c - \frac{8\sqrt{2ab}}{\pi} \left\{ 1 - \sum_0^\infty \sum_0^\infty \epsilon f\left(\sqrt{\frac{\pi}{2}} \sqrt{l^2 \frac{b}{a} + m^2 \frac{a}{b}}\right) \right\},$$

wo: $\epsilon = 0$, wenn $l = 0$ und $m = 0$,

$\epsilon = \frac{1}{2}$, wenn $l = 0$ oder $m = 0$,

$\epsilon = -1$, wenn l und m ungerade,

$\epsilon = +1$ in allen anderen Fällen.

Ist $b = a$, so ergibt sich hieraus:

$$a^2 k \cdot \varrho = c - a \cdot 0,7272.$$

Bei der Ableitung dieses Resultats reicht es aus, 4 Glieder der Doppelsumme zu berechnen.

Die Ableitung des für ϱ angegebenen Ausdrucks beruhte auf der Voraussetzung, dass die Verhältnisse $\frac{c}{a}$ und $\frac{c}{b}$ als unendlich gross angesehen werden können; thatsächlich reichen aber sehr mässige Werthe dieser Verhältnisse aus, um jenen Ausdruck sehr nahe richtig zu machen. Er ist das selbst in dem Falle schon, dass:

$$a = b = \frac{c}{2}$$

ist. In diesem Falle lässt sich der Werth von ϱ besonders leicht ermitteln. Nach einer der aufgestellten Gleichungen ist

$$\varrho = \frac{1}{a^3 k} \int_0^\infty dt \vartheta_0 \vartheta_3 \vartheta_2,$$

wo der Modul τ für alle 3 ϑ -Functionen derselbe, nämlich $i \pi t / 4a^2$ ist. Nun hat man bekanntlich:

$$\vartheta_0 \vartheta_3 \vartheta_2 = \frac{1}{\pi} \vartheta' = \Sigma (-1)^v (2v+1) e^{- (2v+1)^2 \pi^2 / 16a^2},$$

$$\begin{aligned} \text{und hieraus folgt: } \varrho &= \frac{3}{a k \pi^2} \Sigma (-1)^v \frac{1}{2v+1} \\ &= \frac{16}{a k \pi^2} (1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \dots) \\ &= \frac{4}{a k \pi} \text{ d. h. } = \frac{1}{a k} \cdot 1,2732. \end{aligned}$$

Berechnet man aber für diesen Fall ϱ aus der vorher abgeleiteten Formel, so findet man es wenig verschieden hiervon, nämlich:

$$= \frac{1}{a k} \cdot 1,2728.$$

VII. Einige Versuche über Induction in körperlichen Leitern; von Dr. F. Himstedt,
Privatdozent an der Universität Freiburg i. Br.

Durch die Arbeiten von Helmholtz¹⁾ und die damit zusammenhängenden vieler anderen Autoren ist festgestellt worden, dass eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Elementargesetzen der Electricität durch das Experiment nur von solchen Versuchen zu erwarten ist, bei welchen in dem Leiter eine Anhäufung freier Electricität stattfindet, und weiter, dass eine solche Anhäufung in Wirklichkeit auftreten kann bei den Inductionserscheinungen in körperlichen Leitern. Die Versuche, welche bisher über körperliche Induction angestellt sind, beschränken sich meines Wissens ausschliesslich darauf, überhaupt nur das Vorhandensein inducirter Electricität nachzuweisen und die Richtung der auftretenden Ströme festzustellen, sehen aber von einer genauern Messung derselben ab. Es schien mir deshalb nicht ohne Interesse zu sein, eine quantitative Bestimmung der in einem körperlichen Leiter inducirten Electricität zu versuchen. Ich muss jedoch vorweg bemerken, dass bei den hier zu beschreibenden Versuchen von vorn herein eine messbare Ansammlung freier Electricität in dem Leiter nicht zu erwarten war, und dass ihre Bedeutung nach dieser Richtung sich darauf beschränkt, durch eine Behandlung der einfachsten Fälle vielleicht die der complicirteren vorbereitet zu haben, welche geeignet sind, auf experimentellem Wege eine Entscheidung zwischen den Elementargesetzen herbeizuführen.

Eine selbständige Bedeutung glaube ich den Versuchen nach einer andern Richtung beimessen zu dürfen, insofern sie eine experimentelle Prüfung der von Kirchhoff aufgestellten Bewegungsgleichungen der Electricität in nicht linearen Leitern enthalten. Kirchhoff hat diese Gleichungen aufgestellt, ausgehend von denselben Voraussetzungen, welche W. Weber's Betrachtungen zu Grunde liegen, und wenn auch der Ausdehnung dieser Annahmen auf nicht lineare Leiter theoretische

1) Helmholtz, Crell's Journ. 72. u. 75.

Bedenken nicht entgegenstehen, so wird eine directe Bestätigung doch immerhin nicht nutzlos erscheinen, da jene Gleichungen die Grundlage bilden für alle Berechnungen über körperliche Induction.

Als weiteres Resultat der Versuche kann ich dann noch hervorheben, dass durch dieselben der specifische Leitungs-widerstand eines festen Leiters bestimmt wurde, der die Form einer Kugel besass, während bisher eine solche Bestimmung nur für die Drahtform gemacht war.

Die Versuche zerfallen in zwei Gruppen. In der ersten werden die Inductionserscheinungen untersucht, welche durch bewegte Magnete in einer ruhenden Kupferkugel entstehen, in der zweiten diejenigen, welche in einer in einem homogen magnetischen Felde rotirenden Kugel auftreten. Die Ueberlegungen, welche den Versuchen zu Grunde liegen, sind bei beiden Gruppen die nämlichen. Versetzen wir einen Magnet in der Nähe eines Leiters in eine schwingende Bewegung, so inducirt er in diesem electriche Ströme von solcher Art, dass dieselben rückwärts die Bewegung des Magnets dämpfen. Berechnen wir also zuerst aus der bekannten electromotorischen Kraft des Magnets die Stärke und Richtung der inducirten Ströme, dann das von diesen auf den Magnet ausgeübte Drehungsmoment und führen dieses in die Bewegungsgleichung des Magneten ein, so liefert uns die Integration derselben eine Beziehung zwischen dem Drehungsmoment und dem logarithmischen Decrement der Schwingungsbögen. Das letztere können wir mit grosser Schärfe beobachten und haben dann in der Vergleichung des beobachteten mit dem berechneten Werthe ein Mittel, die Richtigkeit der für die inducire Electricität abgeleiteten Ausdrücke zu prüfen. Rufen wir die Induction durch die Bewegung eines Leiters in der Nähe von magnetischen Massen hervor, so üben diese auf die inducirten Ströme ponderomotorische Kräfte aus, welche die Bewegung des Leiters dämpfen, und wir haben also die nämlichen Verhältnisse.

I. Gruppe.

Die Betrachtungen und Rechnungen, welche den Versuchen dieser Gruppe zu Grunde liegen, habe ich zuerst in

meiner Dissertation¹⁾ durchgeführt, und finden sich dieselben ausserdem in grosser Uebersichtlichkeit und Allgemeinheit in einer Arbeit von Prof. Riecke: „Ueber die Bewegung der Electricität in körperlichen Leitern“.²⁾ Ich beschränke mich deshalb hier darauf, nur die zum Verständniss nothwendigen Formeln anzugeben und werde mich dabei der Bezeichnungsweise der letztgenannten Arbeit bedienen.

Aufstellung und Integration der Bewegungsgleichungen der Electricität.

Bezeichnen wir die an einem Punkte xyz der Kugel auftretenden Stromcomponenten mit uvw , so gelten für diese die Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} \lambda u + \frac{\partial \varphi}{\partial x} + A^2 \frac{dU}{dt} - X = 0, & \lambda v + \frac{\partial \varphi}{\partial y} + A^2 \frac{dV}{dt} - Y = 0, \\ \lambda w + \frac{\partial \varphi}{\partial z} + A^2 \frac{dW}{dt} - Z = 0, \end{cases}$$

in welchen φ das Potential der freien Electricität, XZY die Componenten der äusseren electromotorischen Kräfte, λ der Leitungswiderstand, $A^2 = \frac{V^2}{c}$, c die Constante des Weber'schen Gesetzes und nach Helmholtz:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1-k}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \iiint \frac{u'}{r} dx' dy' dz' \\ V &= \frac{1-k}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \iiint \frac{v'}{r} dx' dy' dz' \\ W &= \frac{1-k}{2} \frac{\partial \Psi}{\partial z} + \iiint \frac{w'}{r} dx' dy' dz' \\ \Psi &= \iiint \left(u' \frac{\partial r}{\partial x'} + v' \frac{\partial r}{\partial y'} + w' \frac{\partial r}{\partial z'} \right) dx' dy' dz' \end{aligned}$$

$$r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2$$

wo $u' v' w'$ zu $x' y' z'$ gehört. Hierzu kommen noch:

$$(1a) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{1}{4\pi} \frac{d(A\varphi)}{dt}$$

für einen Punkt im Innern und:

1) Himstedt, Ueber die Schwingungen eines Magnets unter dem dämpfenden Einfluss einer Kupferkugel. Göttingen 1875.

2) Riecke: Abhdl. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. 21. 1876.

$$(1b) \quad u_1 \frac{dx_1}{dn} + v_1 \frac{dy_1}{dn} + w_1 \frac{dz_1}{dn} = \frac{1}{4\pi} \left\{ \frac{d^2 \varphi}{dt dn} - \frac{d^3 \varphi_a}{dt dn} \right\}$$

für einen Punkt der Oberfläche $x_1 y_1 z_1$, dessen nach dem Innern gehende Normale n ist. φ ist der dem innern, φ_a der dem äussern Raume entsprechende Werth des Potentials.

Um die Werthe der $X Y Z$ zu bestimmen, legen wir unseren Betrachtungen ein rechtwinkliges Coordinatensystem zu Grunde, dessen Anfangspunkt in den Mittelpunkt der Kugel fällt, dessen **X**-Axe nach Norden, dessen **Y**-Axe nach Westen und dessen **Z**-Axe senkrecht nach oben gerichtet ist. Die äusseren electrotorischen Kräfte sollen hervorgebracht werden durch die Bewegung zweier fest miteinander verbundenen Magnete, von denen wir annehmen, dass sie ersetzt werden können, jeder durch zwei von einer geraden Linie getragene Pole, N_1 und S_1 mit den magnetischen Massen $\pm u_1$ und N_{11} und S_{11} mit $\pm \mu_2$, deren Lage bestimmt ist durch die Coordinaten:

$$\begin{array}{ll} N_1 x = -d_1 y = z = 0 & S_1 x = d_2 y = z = 0 \\ N_{11} x = -d_4 y = z = 0 & S_{11} x = -d_3 y = z = 0 \\ d_1 > d_2 & d_4 > d_3 \end{array}$$

Die Bewegung soll bestehen in einem Hin- und Herschwingen der alle vier Pole tragenden horizontalen Linie um die **Z**-Axe als Rotationsaxe; die Weite der Schwingungen soll so gering sein, dass wir die dabei auftretenden Aenderungen in den Coordinaten der Pole vernachlässigen können.

Bezeichnen wir die Entfernung des Poles N_1 von einem Punkte xyz der Kugel mit R_1 , so erhalten wir als Beitrag zu den electrotorischen Kräften von diesem Pole:

$$X_1 = -A\mu_1 w_1 \frac{\partial \frac{1}{R_1}}{\partial y}, \quad Y_1 = +A\mu_1 w_1 \frac{\partial \frac{1}{R_1}}{\partial x}, \quad Z_1 = 0$$

wobei w_1 die Geschwindigkeit von N_1 . Entsprechend erhalten wir für $S_1 X_2 Y_2 Z_2$ für $N_{11} X_4 Y_4 Z_4$ für $S_{11} X_3 Y_3 Z_3$, und ergeben sich die Componenten der Gesamtkraft dann $X = X_1 + X_2 + X_3 + X_4$ und ebenso Y und Z . Führen wir Polarkoordinaten ein:

$x = \rho \cos \delta$, $y = \rho \sin \delta \cos \psi$, $z = \rho \sin \delta \sin \psi$
und wählen für die Kugelfunctionen die Bezeichnungen von Heine, Handbuch der Kugelfunctionen:

$$\begin{aligned}
 C_n^n &= \sin^n \delta \mathfrak{P}_n^n(\cos \delta) \cos m\psi \quad S_n^n = \sin^n \delta \mathfrak{P}_n^n(\cos \delta) \sin m\psi \\
 \mathfrak{P}_n^n(\cos \delta) &= \cos \delta^{\frac{n-m}{2}} - \frac{n-m, n-m-1}{2 \cdot 2n-1} \cos \delta^{\frac{n-m-3}{2}} + \\
 &\quad \frac{n-m, n-m-1, n-m-2, n-m-3}{2 \cdot 4 \cdot 2n-1 \cdot 2n-3} \cos \delta^{\frac{n-m-4}{2}} \dots,
 \end{aligned} \tag{4}$$

so wird:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{\sqrt{(x-d_1)^2 + y^2 + z^2}} = \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{d_1^n}{d_1^{n+1}} \frac{1 \cdot 3 \dots 2n-1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n} C_0^n,$$

und setzen wir für die Geschwindigkeit:

$$w_1 = d_1 \frac{dq}{dt} = D \cdot d_1 \times e^{st},$$

so erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 (2) \quad X &= e^{st} \sum_{n=0}^{n=\infty} \varrho^n \alpha_n^1 C_1^n \quad Y = e^{st} \sum_{n=0}^{n=\infty} \varrho^n \beta_n^0 C_0^n \quad Z = 0 \\
 (2a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_n^1 = ADzn \frac{1 \cdot 3 \dots 2n-1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n} \left\{ \mu_1 \left(\frac{1}{d_1^{n+1}} - \frac{1}{d_2^{n+1}} \right) \right. \\ \qquad \left. + (-1)^{n+1} \mu_2 \left(\frac{1}{d_3^{n+1}} - \frac{1}{d_4^{n+1}} \right) \right\} \\ \beta_n^0 = \frac{n+1}{n} \alpha_n^1, \quad \beta_0^0 = \alpha_1^1. \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Aus den Gleichungen (1) lassen sich die neuen ableiten¹⁾:

$$(3) \quad \frac{d(Aq)}{dt} + \frac{4\pi}{k} Aq - 4\pi \frac{A^2}{k} k \frac{d^2 q}{dt^2} = 0$$

für die Bestimmung des Potentials, und

$$\begin{aligned}
 (3a) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4\pi u = \chi_1 + \frac{\partial^2 q}{\partial x \partial t} \quad 4\pi w = \chi_3 + \frac{\partial^2 q}{\partial z \partial t} \\ 4\pi v = \chi_2 + \frac{\partial^2 q}{\partial y \partial t} \quad 4\chi - 4\pi \frac{A^2}{k} \frac{d\chi}{dt} = 0 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

für die Stromkomponenten uvw .

Unter der Annahme, dass die Abhängigkeit der Größen $uvwq$ von der Zeit dieselbe wie die der XYZ , genügen wir jenen Gleichungen durch die Reihenentwickelungen²⁾:

1) Vgl. a. a. O.

2) Vgl. über die Integrationsmethode auch Lorberg, Crelle, 71.

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi = e^{xt} \sum_{n=0}^{n=\infty} \varrho^n q_n \sum_{m=0}^{m=n} F_n^m S_m^n + \Phi_n^m C_m^n \\ \chi_1 = e^{xt} \sum_{n=0}^{n=\infty} \varrho^n p_n \sum_{m=0}^{m=n} A_n^m S_m^n + A_n^m C_m^n \\ \chi_2 = e^{xt} \sum_{n=0}^{n=\infty} \varrho^n p_n \sum_{m=0}^{m=n} B_n^m S_m^n + B_n^m C_m^n \\ \chi_3 = e^{xt} \sum_{n=0}^{n=\infty} \varrho^n p_n \sum_{m=0}^{m=n} C_n^m C_m^n - \Gamma_n^m S_m^n \end{array} \right.$$

Die Werthe von q_n und p_n sind bestimmt durch:

$$(4a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 q_n}{d \varrho^2} + \frac{2n+2}{\varrho} \frac{dq_n}{d \varrho} - \frac{c^2}{a^2} q_n = 0, \\ \frac{d^2 p_n}{d \varrho^2} + \frac{2n+2}{\varrho} \frac{dp_n}{d \varrho} - \frac{g^2}{a^2} p_n = 0, \end{array} \right.$$

wo zur Abkürzung gesetzt:

$$4\pi \frac{A^2}{k} k \frac{x^2}{\frac{4\pi}{k} + x} = \frac{c^2}{a^2} \quad 4\pi \frac{A^2}{k} x = \frac{g^2}{a^2},$$

und lassen sich die Integrale von (4a) in die Form bringen:

$$\begin{aligned} q_n &= \frac{2^n H_{(n)}}{1 \cdot 3 \dots 2n+1} \left(1 + \frac{c^2}{2 \cdot 2n+3} \frac{\varrho^2}{a^2} + \frac{c^4}{2 \cdot 4 \cdot 2n+3} \frac{\varrho^4}{a^4} \dots \right) \\ p_n &= \frac{2^n H_{(n)}}{1 \cdot 3 \dots 2n+1} \left(1 + \frac{g^2}{2 \cdot 2n+3} \frac{\varrho^2}{a^2} + \dots \right). \end{aligned}$$

Es bleiben dann nur noch die constanten Coeffizienten $F_n^m \Phi_n^m A_n^m$ u. s. w. zu bestimmen, im ganzen 4 Paar. Hierzu benutzen wir die Gleichungen (1) und (1a). Führen wir in diese die Entwickelungen aus (4) ein, so erhalten wir 4 Paar lineare Gleichungen für die 4 Paar Unbekannten. Ueber die Ausführung des eben Gesagten noch Folgendes: Die Gleichung (1a) geht durch die Substitution der Werthe für $u v w$ aus (3) über in:

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial x} + \frac{\partial \chi_2}{\partial y} + \frac{\partial \chi_3}{\partial z} = 0,$$

und diese liefert für die in (4) gegebenen Werthe von χ die beiden Gleichungen:

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{n+1}{2n+1 \cdot 2n+3} K_{n+1}^m(ABC) + \frac{1}{2 \cdot 2n} \frac{g^2}{a^2} H_{n+1}^m(ABC) = 0, \\ \frac{n+1}{2n+1 \cdot 2n+3} K_{n+1}^m(AB\Gamma) + \frac{1}{2 \cdot 2n} \frac{g^2}{a^2} H_{n+1}^m(AB\Gamma) = 0, \end{cases}$$

wo die Abkürzungen gebraucht sind:

$$K_{n+1}^m = 2 \cdot n + m + 1 \cdot n - m + 1 \cdot A_{n+1}^m + n + m + 2 \cdot n + m + 1 (B_{n+1}^{m+1} - C_{n+1}^{m+1}) - n - m + 2 \cdot n - m + 1 (B_{n+1}^{m-1} + C_{n+2}^{m-1}),$$

$$H_{n-1}^m = 2 A_{n-1}^m - (B_{n-1}^{m+1} - C_{n-1}^{m+1}) + (B_{n+1}^{m-1} + C_{n+1}^{m-1}).$$

Die Gleichungen (1) verwenden wir auch nicht direct in der vorliegenden Form, sondern verwandeln zunächst die darin auftretenden Raumintegrale nach einer von Weingarten¹⁾ gegebenen Methode in Oberflächenintegrale. Es lassen sich hiernach die Gleichungen (1) ersetzen durch die folgenden:

$$(1a) \quad U_1 + \frac{\partial V}{\partial x} = 0, \quad U_2 + \frac{\partial V}{\partial y} = 0, \quad U_3 + \frac{\partial V}{\partial z} = 0, \quad \text{in denen:}$$

$$U_1 = \frac{1}{4\pi} \iint \frac{d(r\chi'_1)}{dn} \frac{do}{r^2} + \frac{A^2}{\lambda} \frac{d^2}{dt^2} \iint \frac{q' dx'}{r} \frac{do}{dn} + \frac{4\pi}{\lambda} X,$$

$$V = \frac{1-k}{2} \frac{A^2}{\lambda} \frac{d^2}{dt^2} \iint \left(q' \frac{dr}{dn} - r \frac{dq_a}{dn} \right) do + \left(\frac{1}{4\pi} \frac{d}{dt} + \frac{1}{\lambda} \right) \iint \frac{d(rq')}{dn} \frac{do}{r^2}.$$

U_2 und U_3 ergeben sich aus U_1 durch Vertauschung von $\chi'_1 x' X$ mit $\chi'_2 y' Y$, resp. $\chi'_3 z' Z$. Der obere Index bei χ'_2 u. s. w. soll anzeigen, dass der in einem Punkte der Oberfläche gültige Werth dieser Grösse zu nehmen ist, do bezeichnet ein Oberflächenelement.

Die Gleichungen (1a) ergeben bei Benutzung von (4) die Relationen:

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{2n}{2n+1} p'_{n-1} A_n^m = \frac{4\pi}{\lambda} \alpha_n^1 - 4\pi \frac{A^2}{\lambda} \chi^2 \frac{1}{2n+1} q'_{n-1} \Phi_{n-1}^m \\ - \left(\chi + \frac{4\pi}{\lambda} \right) \frac{2n \cdot 2n+2}{2n+1 \cdot 2n+3} \frac{n-m+1 \cdot n+m+1}{2n+1} q'_{n-1} \Phi_{n-1}^m, \\ \frac{2n}{2n+1} p'_{n-1} B_n^m = \frac{4\pi}{\lambda} \beta_n^0 - 4\pi \frac{A^2}{\lambda} \chi^2 \frac{1}{2 \cdot 2n+1} q'_{n-1} (\Phi_{n-1}^{m-1} - \Phi_{n-1}^{m+1}) \\ - \left(\chi + \frac{4\pi}{\lambda} \right) \frac{2n \cdot 2n+2}{2n+1 \cdot 2n+3} q'_{n-1} \\ \frac{(n+m+2 \cdot n+m+1)}{2 \cdot 2n+1} \Phi_{n+1}^{m+1} - \frac{n-m+2 \cdot n-m+1}{2 \cdot 2n+1} \Phi_{n+1}^{m-1} \end{cases}$$

1) Weingarten, Crelle's Journ. 63.

Ausser
stehen
Buchst
Gliede
der 4
die Un
aus (6)
funden
werden

B
Coëffic

wir al
können

Alle
Radius
zweite

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{2n}{2n+1} p'_{n-1} \Gamma_n^m = 4\pi \frac{A^2}{\lambda} x^2 \frac{1}{2.2n+1} q'_{n-1} (\Phi_{n-1}^{m-1} - \Phi_{n-1}^{m+1}) \\ - \left(x + \frac{4\pi}{\lambda} \right) \frac{2n \cdot 2n+2}{2n+1 \cdot 2n+3} q'_{n-1} \\ \left(\frac{n+m+2 \cdot n+m+1}{2.2n+1} \Phi_{n+1}^{m+1} + \frac{n-m+2 \cdot n-m+1}{2.2n+1} \Phi_{n+1}^{m-1} \right). \end{array} \right.$$

Ausserdem drei Gleichungen für $A_n^m B_n^m C_n^m$, die aus den vorstehenden sich ergeben durch Vertauschung der griechischen Buchstaben mit lateinischen und durch Fortlassen des ersten Gliedes in den beiden ersten Gleichungen. Die Combination der 4 Paar Gleichungen (5) und (6) behufs Auflösung für die Unbekannten, geschieht am bequemsten so, dass die Werthe aus (6) in (5) eingesetzt werden, wodurch F_n^m und Φ_n^m gefunden wird, und dass dann diese Grössen in (6) eingeführt werden. Es ergibt sich dann ohne weiteres:

$$F_n^m = A_n^m = B_n^m = C_n^m = 0.$$

Berücksichtigen wir bei der Ausrechnung der übrigen Coëfficienten, dass annähernd:

$$\lambda = \frac{1}{5 \cdot 10^{17}}, \quad \frac{A^2}{\lambda} = \frac{1}{2 \cdot 10^5},$$

wir also die erste Grösse gegen die zweite vernachlässigen können, so wird:

$$\Phi_n^1 = \frac{1}{n \cdot q_n} \left\{ 1 - \frac{2n+1}{4n} \frac{\lambda}{\pi} x \right\} \frac{2n-1}{n-1} \alpha_{n-1}^1,$$

$$A_n^1 = - \frac{4\pi}{\lambda} \frac{1}{q_n} \left\{ 1 - \frac{4\pi}{2.2n+1} \frac{A^2}{\lambda} \alpha_n^2 x \right\} \frac{\alpha_n^1}{n-1},$$

$$B_n^0 = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{1}{q_n} \left\{ 1 - \frac{4\pi}{2.2n+1} \frac{A^2}{\lambda} \alpha_n^2 x \right\} \frac{1}{2} \alpha_n^1,$$

$$B_n^2 = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{1}{q_n} \left\{ 1 - \frac{4\pi}{2.2n+1} \frac{A^2}{\lambda} \alpha_n^2 x \right\} \frac{n-1}{2n+2} \alpha_n^1,$$

$$\Gamma_n^0 = - \frac{4\pi}{\lambda} \frac{1}{q_n} \left\{ 1 - \frac{4\pi}{2.2n+1} \frac{A^2}{\lambda} \alpha_n^2 x \right\} \frac{n+2}{2n} \alpha_n^1,$$

$$\Gamma_n^2 = - \frac{4\pi}{\lambda} \frac{1}{q_n} \left\{ 1 - \frac{4\pi}{2.2n+1} \frac{A^2}{\lambda} \alpha_n^2 x \right\} \frac{n-1}{2n+2} \alpha_n^1.$$

Alle übrigen Coëfficienten sind gleich Null. a bezeichnet den Radius der Kugel.

Vernachlässigen wir weiter in den Gleichungen (3) die zweiten Glieder, so erhalten wir für die Stromcomponenten:

$$u = -\frac{1}{\lambda} e^{xt} \sum \varrho^n \left\{ 1 - 2\pi \frac{A^2}{\lambda} \left(\frac{a^2}{2n+1} - \frac{\varrho^2}{2n+3} \right) z \right\} \frac{a^1}{n+1} C_1^n,$$

$$v = \frac{1}{\lambda} e^{xt} \sum \varrho^n \left\{ 1 - 2\pi \frac{A^2}{\lambda} \left(\frac{a^2}{2n+1} - \frac{\varrho^2}{2n+3} \right) z \right\} a^1 \left(\frac{1}{2} C_0^n + \frac{n-1}{2n+2} C_2^n \right),$$

$$w = -\frac{1}{\lambda} e^{xt} \sum \varrho^n \left\{ 1 - 2\pi \frac{A^2}{\lambda} \left(\frac{a^2}{2n+1} - \frac{\varrho^2}{2n+3} \right) z \right\} a^1 \left(\frac{n+2}{2n} C_0^n + \frac{n-1}{2n+2} C_1^n \right)$$

Drehungsmoment der inducirten Ströme auf die bewegten Magnete.

Bezeichnen wir die Componenten der ponderomotorischen Kraft, welche ein Punkt xyz der Kugel mit den Stromcomponenten uvw auf den Nordpol N_1 ausübt, mit $\Xi_1 H_1 Z_1$ und entsprechend mit den Indices 2 3 4 dieselben Grössen für die Pole $S_1 S_{11} N_{11}$, so ergibt sich, da wir die Abstände der Pole von der Drehungsaxe mit d bezeichnet haben, das von dem Punkte xyz auf den Magnet ausgeübte Drehungsmoment:

$$\Delta_{xyz} = \sum_{n=1}^{n=4} d_n Z_n.$$

Hieraus berechnet sich das von allen in der Kugel auftretenden Strömen auf die Magnete ausgeübte Drehungsmoment:

$$\Delta = \iiint \Delta_{xyz} \cdot dx dy dz,$$

die Integration über die ganze Kugel ausgedehnt. Es ist:

$$Z_1 = \mu_1 A \left(u \frac{\partial \frac{1}{R_1}}{\partial y} - v \frac{\partial \frac{1}{R_1}}{\partial x} \right).$$

wo R_1 wieder die Entfernung des Poles N_1 vom Punkte xyz . Entsprechend bilden sich die übrigen Z , und finden wir durch Einführen der für u und v abgeleiteten Werthe und durch

Entwickeln der $\frac{\partial \frac{1}{R_1}}{\partial x}$ u. s. w. nach Kugelfunctionen:

$$\Delta = -4\pi \frac{A^2}{\lambda} D \cdot z e^{xt} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{n^2}{2 \cdot 2n+1 \cdot 2n+3} a^{2n+3} \left(1 - \frac{8\pi}{2n+1 \cdot 2n+3} \frac{A^2}{\lambda} z a^2 \right) \left\{ \mu_1 \left(\frac{1}{d_1^{n+1}} - \frac{1}{d_2^{n+1}} \right) + (-1)^{n+1} \mu_2 \left(\frac{1}{d_3^{n+1}} - \frac{1}{d_4^{n+1}} \right) \right\}$$

Erinnern wir uns der Substitution:

$$\frac{dq}{dt} = D \cdot z e^{xt},$$

so können wir A in die Form bringen:

$$(7) \quad A = -P \cdot \frac{d\varphi}{dt} + Q \frac{d^3\varphi}{dt^3},$$

wo dann:

$$(7a) \quad \begin{cases} P = 4\pi \frac{A^2}{\lambda} \sum_{2,2n+1,2n+3} a^{2n+3} \\ \left\{ \mu_1 \left(\frac{1}{d_1^{n+1}} - \frac{1}{d_2^{n+1}} \right) + \mu_2 (-1)^{n+1} \left(\frac{1}{d_3^{n+1}} - \frac{1}{d_4^{n+1}} \right) \right\}^2, \\ Q = 8\pi \frac{A^2}{\lambda} a^2 \frac{P}{2n+1,2n+5}. \end{cases}$$

Die Bewegungsgleichung der schwingenden Magnete.

Bezeichnen wir das Trägheitsmoment des schwingenden Systems mit K , die von dem Erdmagnetismus und der Suspension herrührenden Kräfte mit T , so ist die Bewegung bestimmt durch:

$$(K - Q) \frac{d^3\varphi}{dt^3} + T \frac{d\varphi}{dt} + T \cdot \varphi = 0.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert die Beziehung:

$$\frac{P}{K - Q} = 2 \frac{l}{t},$$

wenn mit l das logarithmische Decrement der Schwingungsbögen, mit t die Schwingungsdauer bezeichnet wird. Bringen wir die Größen P und Q in die Form:

$$P = \frac{A^2}{\lambda} \cdot p, \quad Q = \frac{A^4}{\lambda} \cdot q$$

und lösen die obige Gleichung für $\frac{A^2}{\lambda}$ auf, so wird:

$$\frac{A^2}{\lambda} = \frac{-p \cdot t + \sqrt{p^2 t^2 + 16 l^2 q K^2}}{4 l q},$$

und durch Entwicklung der Quadratwurzel:

$$(8) \quad \frac{A^2}{\lambda} = \frac{2 K l}{p t} - \frac{8 l^2 q K^2}{p^2 t^2} \dots$$

Alle Größen auf der rechten Seite dieser Gleichung können durch die Beobachtung gewonnen werden, und sind wir durch diese Gleichung in den Stand gesetzt, 1) die Größe $\frac{A^2}{\lambda}$, oder (A^2 als bekannt vorausgesetzt), die Größe λ , d. h. den spezifischen Leitungswiderstand eines Metalles, aus In-

ductionsversuchen mit einem körperlichen Leiter zu finden, und 2) durch die Vergleichung des so gewonnenen Werthes für λ mit den früher auf anderem Wege gefundenen Werthen die Resultate der vorhergehenden Rechnungen, und damit auch die ihnen zu Grunde liegenden Kirchhoff'schen Gleichungen zu prüfen.

Die Versuche.

Ein elliptisch geformter Ring von 3 mm dickem Aluminiumdraht, dessen kleine Axe 120 mm, dessen grosse 180 mm, trug an den Enden der letztern zwei dünnwandige Messinghülsen, deren Längsachsen parallel dieser grossen Axe der Ellipse. Dieselben waren leicht federnd und dienten zur Aufnahme zweier kleiner Magnetstäbe. Der Drahtring trug außerdem einen kleinen Planspiegel zur Fernrohrablesung und Vorrichtungen, um behufs der Ermittelung des Trägheitsmomentes kleine Messinggewichte in verschiedenen Abständen voneinander aufhängen zu können. Der Ring wurde bifilar an über eine leicht bewegliche Rolle führenden Coconfäden so aufgehängt, dass die Ringebene vertical hing, und die grosse Axe zusammenfiel mit dem magnetischen Meridian.

Die beiden Magnetstäbe, welche zu einem Versuche benutzt wurden, waren von gleichen Dimensionen und annähernd gleich stark magnetisirt. Sie wurden bei den Versuchen so in die Hülsen geschoben, dass der Nordpol des stärkern (*N I*) nach Norden, der des schwächeren (*N II*) nach Süden zeigte, sie also nahezu ein astatiches Paar bildeten.

Als Leiter, in welchem die Inductionsströme erregt werden sollten, wurden zwei massive Kupferkugeln benutzt. Jede von ihnen war aus einem quadratischen Stücke geschnitten, das im hellglühenden Zustande mit schwerem Hammer bearbeitet war. Die bei den vier ersten der noch zu beschreibenden Versuche verwendete Kugel hatte einen Durchmesser $2a = 92,94$ mm, ein Gewicht $G = 3\ 728\ 700$ mg, ein specifisches Gewicht $s = 8,88$. Der fünfte Versuch wurde mit einer Kugel angestellt, bei welcher $2a = 59,85$ mm, $G = 999\ 000$ mg, $s = 8,9$. Die Werthe der Durchmesser wurden bestimmt durch Kathetometermessung mit mikroskopischer Ablesung, und ist jede Zahl das Mittel aus 10 Messungen.

Wenn während einer Versuchsreihe die Kugel benutzt wurde, so wurde sie der Art aufgestellt, dass ihr Mittelpunkt zusammenfiel mit dem Mittelpunkte des Aluminiumringes. Die Anordnung der Versuche war die folgende: Es wurde das magnetische Moment und der Polabstand jedes der beiden Magnete bestimmt durch Ablenkungsbeobachtungen. Wegen der Bedeutung besonders des letztern für die Berechnung der in den Formeln mit p und q bezeichneten Reihen, wurde auf die Ermittelung desselben grosse Sorgfalt verwendet. Ein Stahlspiegel von 20 mm Durchmesser, sorgfältig magnetisiert, war an einem Coconfaden so aufgehängt, dass seine Mitte in gleicher Höhe mit der oberen Fläche einer Holzschiene, auf welche die Magnetstäbe zu den Ablenkungsversuchen östlich und westlich vom Spiegelmittelpunkte gelegt wurden. Die Ablenkungen wurden in zwei verschiedenen Abständen der Magnete vom Spiegel sowohl östlich als westlich hervorgebracht. Die Entferungen waren gleich dem Drei-, resp. Vierfachen der Magnetlänge. In jeder Lage wurden vier Beobachtungen gemacht, indem der Stab sowohl um die Längsaxe als um die Queraxe um je 180° gedreht wurde. Für die Entfernung des Stabmittelpunktes von dem Spiegelmittelpunkte a_1 , resp. a_2 wurde die Hälfte der Entfernung zwischen zwei Lagen östlich und westlich genommen. Dieselbe wurde mit dem Kathetometer gemessen, während der Magnetstab ablenkend wirkte.

Bezeichnen φ_1 und φ_2 die den a_1 und a_2 entsprechenden Ablenkungen des Magnetspiegels (mit Fernrohr und Scala gemessen) ϱ den Polabstand des letztern, so ergibt sich der gesuchte Polabstand r des Magnetstabes:

$$r^2 = \frac{1}{2} \left\{ 3 \varrho^2 + \frac{a_{11}^5 \operatorname{tg} \varphi_1 (a_{11}^2 + 15\varrho^2 \sin^2 \varphi_1) - a_{11}^5 \operatorname{tg} \varphi_2 (a_{11}^2 + 15\varrho^2 \sin^2 \varphi_2)}{a_{11}^5 \operatorname{tg} \varphi_2 - a_{11}^5 \operatorname{tg} \varphi_1} \right\}$$

und das magnetische Moment M :

$$\frac{M}{T} = \frac{a_{11}^5 \operatorname{tg} \varphi_2 - a_{11}^5 \operatorname{tg} \varphi_1}{a_{11}^2 - a_{11}^2 + 15\varrho^2 (\sin^2 \varphi_2 - \sin^2 \varphi_1)} (1 + \Theta),$$

wenn wir die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus mit T , das Torsionsverhältniss des Magnetspiegels mit Θ bezeichnen.

Nach der Bestimmung von M und r wurden die Magnete in der schon angegebenen Weise in die Hülsen des Alumi-

niumringes geschoben und mit Hülfe des Kathetometers die Abstände der Endpunkt des Magnets Nr. 1 von denen von Nr. 2 gemessen, aus diesen die Entferungen der Magnetmittelpunkte vom Ringmittelpunkte berechnet und endlich durch Addition resp. Subtraction einer halben Poldistanz die Abstände der Magnetpole von dem Ringmittelpunkte, die im Vorhergehenden mit $d_1 d_2 d_3 d_4$ bezeichnet sind, erhalten. μ_1 und μ_2 wurden gleich $\frac{M_1}{r_1}$ und $\frac{M_2}{r_2}$ gesetzt. Hierauf wurde das Trägheitsmoment aus Schwingungsbeobachtungen bei zwei verschiedenen Abständen der Gewichte voneinander nach der Gauss'schen Methode bestimmt und die Luftdämpfung beobachtet, die Kupferkugel mittelst einer zweckdienlichen Vorrichtung in die richtige Stellung gebracht und Dämpfung und Schwingungsdauer beobachtet, endlich nochmals das magnetische Moment und der Polabstand bestimmt. Für die Berechnung wurde das Mittel aus dieser und der ersten Bestimmung dieser Grössen genommen. Die Werthe zweier solcher Bestimmungen waren für den Polabstand nie mehr als $1/5\%$, für das magnetische Moment selten mehr als $1/10\%$ des ganzen Werthes verschieden. Luftdämpfung und Dämpfung wurden jede dreimal durch die Beobachtung von mindestens je 60 Umkehrpunkten bestimmt, die Scalentheile¹⁾ auf Bogen reducirt und der 1te mit dem 31ten, der 2te mit dem 32ten etc. combinirt und das arithmetische Mittel genommen.

Die Mittel zweier Bestimmungen differirten unter einander um höchstens $1/4\%$ des ganzen Werthes. Die Luftdämpfung und die Dämpfung wurden bei denselben Schwingungsamplituden beobachtet und die erstere auf die Schwingungsdauer bei letzterer reducirt. Es wurde Sorge getragen, dass die sehr gut vor Luftzug schützenden Kasten und Röhren immer genau dieselbe Stellung gegen den Apparat einnahmen. Die Schwingungsdauer wurde gleichfalls dreimal beobachtet, und ergaben sich unter den drei Bestimmungen Abweichungen nie über 0,001 Sec.

1) Die benutzte Scala war sorgfältig auf ihre Gleichmässigkeit untersucht und corrigirt. Der Scalenabstand 3—4 m.

Bei der Berechnung des $\frac{A^2}{\lambda}$ aus der Gleichung VIII zeigte sich, dass nur das erste Glied rechter Hand zu berücksichtigen war. Das zweite verhielt sich zum ersten wie $\frac{1}{10^5} : 1$. Die Reihe für p wurde bis auf 20 Glieder entwickelt und dadurch erreicht, dass die vernachlässigten Glieder erst die fünfte Ziffer der Zahl unsicher machten. Alle Beobachtungen einer Versuchsreihe wurden hinter einander innerhalb 3—5 Stunden angestellt.

In der folgenden Uebersicht der Resultate bezeichnet:

L die Länge der Magnete, der Querschnitt war bei allen ein Quadrat von 5 mm Seite;

r den Polabstand;

M das magnetische Moment;

d den Abstand eines Magnetpols vom Kugelmittelpunkte;

T die Horizontalintensität des Erdmagnetismus. Dieselbe wurde mit Hülfe des compensirten Magnetometers gefunden aus einer Vergleichung der Bussolenablenkungen am Orte der Beobachtung mit solchen an einem eisenfreien Orte.

Dass der fünfte Versuch mit einer andern Kugel gemacht wurde als die 4 ersten, vergleiche weiter oben.

Versuche:

Nr.	I	II	III	IV	V
<i>Nr. I</i>	<i>L</i> 60 mm	60 mm	70 mm	50 mm	60 mm
	$\frac{M_1}{T}$	1 174 650	1 172 460	1 748 400	767 980
	<i>r</i>	41,68	39,4	57,34	44,92
	<i>d</i> ₁	106,13	102,5	119,11	99,72
<i>Nr. II</i>	<i>d</i> ₂	64,45	63,1	61,77	54,8
	$\frac{M_2}{T}$	1 026 750	1,022,800	1 493 500	693 750
	<i>r</i> ₂	45,7	43,1	56,02	41,94
	<i>d</i> ₃	62,44	61,25	62,43	56,29
	<i>d</i> ₄	108,14	104,35	118,45	98,23
	<i>K</i>	$22\ 812 \cdot 10^4$	$22\ 399 \cdot 10^4$	$285\ 92 \cdot 10^4$	$17\ 403 \cdot 10^4$
	<i>t</i>	11,842	11,573	12,32	9,83
	<i>l</i>	0,0067	0,00742	0,00802	0,01095
$\frac{A^2}{\lambda}$	215 760	213 900	220 800	218 900	201 270

II. Gruppe.

Aufstellung und Integration der Bewegungsgleichungen der Electricität,

Rotirt eine leitende Kugel in einem homogen-magnetischen Felde, so gelten für die Bewegung der inducirten Electricität die Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{aligned} \lambda u + \frac{\partial q}{\partial x} + A^2 \frac{dU}{dt} - X &= 0 \\ \lambda v + \frac{\partial q}{\partial y} + A^2 \frac{dV}{dt} - Y &= 0 \\ \lambda w + \frac{\partial q}{\partial z} + A^2 \frac{dW}{dt} - Z &= 0. \end{aligned}$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie in den entsprechenden Gleichungen der 1^{ten} Gruppe. Für einen Punkt im Innern muss wieder die Gleichung bestehen:

$$(1a) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{1}{4\pi} \frac{d(Aq)}{dt}$$

für einen Punkt der Oberfläche:

$$(1b) \quad u_1 \frac{dx_1}{dn} + v_1 \frac{dy_1}{dn} + w_1 \frac{dz_1}{dn} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{d^2 q}{dt dn} - \frac{d^2 q_a}{dt dn} \right).$$

Um die Werthe der äusseren electromotorischen Kräfte zu bestimmen, legen wir den Anfangspunkt eines rechtwinkligen Coordinatensystems in den Mittelpunkt der Kugel, nehmen die **X-Axe** nach Norden, die **Y-Axe** nach Westen und die **Z-Axe** nach oben und letztere zur Rotationsaxe, alsdann werden die Geschwindigkeitskomponenten $u v w$ eines Punktes $x y z$ der Kugel:

$$u = -y \cdot \omega \quad v = x \cdot \omega \quad w = 0$$

wo ω die Winkelgeschwindigkeit, für welche im Folgenden die für kleine Schwingungsamplituden erlaubte Annahme gemacht werden soll:

$$\omega = \frac{dq}{dt} = D \cdot z e^{st}.$$

Nennen wir die Kraft des homogenen Feldes **R** und lassen ihre Richtung zusammenfallen mit der Horizontalkomponente des Erdmagnetismus, so werden:

$$X = 0 \quad Y = 0 \quad Z = A \cdot D z e^{st} R \cdot x.$$

Führen wir Polarcoordinaten ein:

$$x = \varrho \cos \delta \quad y = \varrho \sin \delta \cos \psi \quad z = \varrho \sin \delta \sin \psi$$

und bedienen uns für die Kugelfunktionen derselben Bezeichnungsweise wie im ersten Abschnitte, so erhalten wir:

$$(2) \quad Z = e^{st} \varrho c^0_1 C^1_0 \\ c^0_1 = AD \times R$$

Die Integration der Differentialgleichungen (1) erfolgt jetzt genau in derselben Weise wie in der ersten Gruppe und erhalten wir schliesslich:

$$(3) \quad \begin{cases} \varrho = e^{st} \varrho^2 \left(1 - \frac{\lambda x}{4\pi}\right) \frac{1}{2} c^0_1 \cos \delta \sin \delta \sin \psi \\ u = -\frac{1}{\lambda} e^{st} \varrho \left\{1 - 2\pi \frac{A^2}{\lambda} \left(\frac{a^2}{3} - \frac{\varrho^2}{5}\right) x\right\} \frac{1}{2} c^0_1 \sin \delta \sin \psi \\ v = 0 \\ w = \frac{1}{\lambda} e^{st} \varrho \left\{1 - 2\pi \frac{A^2}{\lambda} \left(\frac{a^2}{3} - \frac{\varrho^2}{5}\right) x\right\} \frac{1}{2} c^0_1 \cos \delta. \end{cases}$$

a bezeichnet den Radius der Kupferkugel.

Das von dem homogen magnetischen Felde auf die inducirten Ströme der Kugel ausgeübte Drehungsmoment und die Bewegungsgleichung der Kugel.

Bezeichnen wir die Componenten der ponderomotorischen Kraft, welche das homogen-magnetische Feld auf einen Punkt $x y z$ der Kugel mit den Stromcomponenten $u v w$ ausübt, mit $\Xi H Z$, so ist bei einer Rotation der Kugel um die Z -Axe das auf jenen Punkt ausgeübte Drehungsmoment:

$$\Delta_{xyz} = x H - y \Xi$$

In unserem Falle ist:

$$\Xi = 0 \quad H = -A \cdot w \cdot R.$$

Durch Einsetzen des in (3) für w gefundenen Werthes ergibt sich also:

$$\Delta_{xyz} = -\frac{A}{\lambda} e^{st} \varrho^2 \left\{1 - 2\pi \frac{A^2}{\lambda} \left(\frac{a^2}{3} - \frac{\varrho^2}{5}\right) x\right\} \frac{1}{2} c^0_1 R \cos^2 \delta.$$

Das auf die gesammten Ströme der Kugel ausgeübte Drehungsmoment Δ erhalten wir aus Δ_{xyz} durch Multiplication mit $dx dy dz$ und Integration über die Kugel:

$$\Delta = -4\pi \frac{A^2}{\lambda} x e^{st} D R^2 \frac{a^5}{30} \left(1 - 8\pi \frac{A^2}{\lambda} x \frac{a^2}{21}\right)$$

oder wegen der Substitution:

$$D \cdot z e^{st} = \frac{dq}{dt} \quad D \cdot z^2 e^{st} = \frac{d^2 q}{dt^2}$$

können wir schreiben:

$$A = -P \frac{dq}{dt} + Q \frac{d^2 q}{dt^2}$$

$$\text{wo: } P = 4\pi \frac{A^2}{\lambda} R^2 \cdot \frac{a^5}{30}, \quad Q = 32\pi^2 \frac{A^4}{\lambda^3} R^2 \frac{a^7}{21 \cdot 30}.$$

Ist die Kupferkugel bifilar aufgehängt und wird sie durch eine Drehung um die *Z-Axe* von nur wenigen Graden aus ihrer Ruhelage getrieben, so bestimmt sich die entstehende schwingende Bewegung durch die Gleichung:

$$(K - Q) \frac{d^2 q}{dt^2} + P \frac{dq}{dt} + T \cdot q = 0,$$

K das Trägheitsmoment, *T* die Directionskraft der Suspensionsdrähte. Ist die Schwingungsdauer *t*, das logarithmische Decrement *l*, so muss:

$$\frac{P}{K - Q} = 2 \frac{l}{t}.$$

Setzen wir $P = \frac{A^2}{\lambda} p$, $Q = \frac{A^4}{\lambda} q$, so erhalten wir nach dieser Gleichung:

$$(4) \quad \frac{A^2}{\lambda} = \frac{2lK}{p \cdot t} - \frac{8l^3 q K^2}{p^3 t^3} \dots$$

Von der Gleichung (4) gilt genau das über Gleichung (8) der 1. Gruppe Gesagte. Durch Beobachtung der Grössen rechter Hand lässt sich aus ihr ein Werth für λ ableiten, und durch Vergleichung desselben mit den Resultaten früherer Bestimmungen ergibt sich eine Prüfung der unseren Rechnungen zu Grunde liegenden Bewegungsgleichungen der Electricität in nicht linearen Leitern.

Herstellung und Messung des homogen-magnetischen Feldes.

Drei Magnetstäbe von 1800—1850 mm Länge, 20 mm Dicke und 80 mm Höhe wurden mit ihren Längsachsen parallel dem magnetischen Meridian, hochkant, mit nur sehr kleinen Zwischenräumen neben einander gelegt, sodass die Endflächen des Systems im Norden wie im Süden ein vertical stehendes Rechteck von 70 mm Grundlinie und 80 mm Höhe bildeten.

Drei weitere, diesen ganz gleiche Magnete waren in derselben Weise zu einem zweiten System zusammengelegt, und

zwar so, dass die Längsaxe jedes einzelnen parallel war dem magnetischen Meridian und die directe Fortsetzung der Längsaxe des entsprechenden Magnets im ersten System bildete. Der mittlere Theil des Raumes zwischen der nördlichen Endfläche des ersten und der südlichen Endfläche des zweiten Systems konnte als homogen-magnetisches Feld betrachtet werden. Die Homogenität des Feldes wurde in doppelter Weise untersucht. Einmal durch Betrachtung der Linien, welche Eisenfeilspähne bildeten, die auf einem Kartenblatte in das Feld gebracht wurden; die Linien waren vollständig parallel und gleichmässig an allen Stellen des Feldes. Sodann aber fand eine genaue Prüfung statt durch die Messung der Winkel, um welche eine Bifilarrolle durch einen genau gemessenen Strom aus ihrer Ruhelage abgelenkt wurde. Die Ruhelage war der Art, dass in ihr die Längsaxe der Rolle senkrecht stand zum magnetischen Meridian.

Bezeichnen wir die Stromfläche der Rolle mit F , die Intensität des hindurchgeleiteten Stromes mit i , die Directionskraft der Suspensionsdrähte mit D , die Horizontalintensität des Erdmagnetismus mit T , endlich den Ablenkungswinkel der Rolle mit φ , so ist die Kraft R des Feldes bestimmt durch die Gleichung:

$$R + T = \frac{D \cdot \varphi}{F \cdot i \cos \varphi}.$$

Um die Stromfläche F zu eliminiren beobachtet man ferner die Ablenkung φ' welche ein Strom i' bei der Rolle hervorbringt, wenn dieselbe nur unter der Einwirkung des Erdmagnetismus steht. Dann ist:

$$T = \frac{D \cdot \varphi'}{F \cdot i' \cos \varphi'},$$

und aus der Combination beider Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{R + T}{T} = \frac{\varphi i' \cos \varphi'}{\varphi' i' \cos \varphi},$$

also die Kraft R gemessen durch die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus.

Der innere Durchmesser der benutzten Rolle war 8 mm. Es waren 13 Lagen 2 mm dicken übersponnenen Kupferdrahts aufgewickelt, sodass der äussere Durchmesser 60 mm betrug. Die Länge der Rolle war 40 mm. Die Suspensionsdrähte, die

zugleich als Zuleitungsdrähte dienten, waren an ihren oberen Enden in zwei Metallklemmen geklemmt, welche an den Enden eines gleicharmigen Hebels befestigt waren, dessen leichte Beweglichkeit die gleichmässige Spannung der Suspensionsdrähte garantirte. Die Suspension war unter der Decke des Beobachtungsraumes so befestigt, dass durch eine Schiebervorrichtung die Rolle ohne sonstige Änderungen an 5 verschiedene Punkte *A B C D E* des homogenen Feldes gebracht werden konnte. *A* war der Mittelpunkt des Feldes, *B* und *C* in der Richtung des magnetischen Meridians nach Norden, resp. Süden um 20 mm von *A* entfernt, *D* und *E* senkrecht zum Meridian nach Osten resp. Westen, um je 5 mm von *A*. An jedem dieser fünf Punkte wurde *R* in der oben angegebenen Weise bestimmt. Die Ablenkungen der Rolle wurden mit Spiegel und Fernrohr beobachtet. Die Stärke des benutzten galvanischen Stromes wurde durch eine Tangentenbusssole gemessen, in deren Mitte an einem Coconfaden ein Stahlspiegel hing, umgeben von einem Kupferdämpfer. Der Standpunkt der Bussole war von den Magneten des homogenen Feldes etwa 15 m (Luftlinie) entfernt, doch wurde, um den Einfluss der starken Magnete genau in Rechnung zu bringen, für jede Messung mit der Tangentenbussole die Horizontalintensität mit dem compensirten Magnetometer bestimmt. Die für *R* gefundenen Werthe weichen um höchstens $\frac{1}{3}\%$ des ganzen Werthes voneinander ab und dienen somit als Beweis dafür, dass das hergestellte magnetische Feld als homogen betrachtet werden darf.

Die Schwingungsversuche mit der Kupferkugel.

Nachdem in der angegebenen Weise die Stärke des homogenen Feldes bestimmt war, wurde die Kupferkugel von 60 mm Durchmesser, mit welcher auch in der ersten Gruppe schon ein Versuch angestellt war, an einem ca. $2\frac{1}{2}$ m langen Messingdrahte bifilar aufgehängt, sodass ihr Mittelpunkt zusammenfiel mit dem Mittelpunkte des Feldes. Um möglichst alles andere Metall zu vermeiden, war mittelst einer Kupferschraube, deren Kopf nur $1\frac{1}{2}$ mm aus der Kugel hervorragte, auf dieser eine dünne Holzschiene befestigt, an welcher durch ein Elfenbeinplättchen die Suspensionsdrähte eingeklemmt wurden

Dieselbe diente weiter zum Aufhängen von Glasgewichten, mit deren Hülfe das Trägheitsmoment bestimmt wurde. Die Kugel wurde in Bewegung gesetzt durch vorsichtiges Anblasen vermittelst einer capillar ausgezogenen Glasmöhre gegen einen Arm der Holzschiene. Jede Dämpfungsbeobachtung und jede Bestimmung der Schwingungsdauer wurde mindestens fünfmal wiederholt. Die logarithmischen Decrementa zusammengehöriger Beobachtungen unterschieden sich voneinander selten um mehr als $\frac{1}{5}\%$. Die Schwingungsdauern differirten höchstens um $\frac{1}{1000}$ Sec.

Die einzelnen Versuche unterscheiden sich voneinander durch die Grösse des Abstandes zwischen den sich gegenüberliegenden Endflächen der beiden oben beschriebenen Systeme von Magneten und der damit zusammenhängenden Kraft des homogenen Feldes. Jener Abstand ist in der folgenden Uebersichtstabelle mit L bezeichnet. R ist die Stärke des Feldes, t die gedämpfte Schwingungsdauer, l das logarithmische Decrement der Dämpfung vermindert um das der Luftdämpfung (letztere auf die Schwingungsdauer der ersten reducirt), K das Trägheitsmoment. Für die Berechnung genügte es, das erste Glied rechter Hand in der Gl. 4 allein zu berücksichtigen.

Versuche:

Nr.	I	II	III
L	455 mm	500 mm	590 mm
R	$87,3 \cdot T$	$79,8 \cdot T$	$63,6 \cdot T$
K	$8746 \cdot 10^5$	$86154 \cdot 10^4$	$13243 \cdot 10^5$
t	15,164	15,28	18,882
l	0,01202	0,01038	0,00528
$\frac{A^2}{\lambda}$	1	1	1
	205 650	203 500	204 300

Die Resultate dieser Gruppe stimmen sehr gut überein und weichen auch von dem dazugehörigen des fünften Versuchs I. Gruppe nur wenig ab.

Das arithmetische Mittel aus allen Versuchen ergibt:

I. Kugel:

Durchm. = 92,94 mm, Gew. = 3 728 700 mgr, spec. Gew. = 8,88.

$$\frac{A^2}{\lambda} = \frac{1}{217\,340} \quad \lambda = \frac{1}{444\,278 \cdot 10^{12}}.$$

II. Kugel:

Durchm. = 59,85 mm, Gew. = 999 000 mgr, spec. Gew. = 8,9.

$$\frac{A^2}{\lambda} = \frac{1}{203\,600} \quad \lambda = \frac{1}{474\,074 \cdot 10^{12}}.$$

Zur Beurtheilung dieser Werthe mögen die Resultate einiger früherer Bestimmungen hier Platz finden, die für Kupferdrähte ausgeführt sind:

Jacobi $\lambda = \frac{1}{374\,116 \cdot 10^{12}}$

Kirchhoff $\lambda = \frac{1}{451\,043 \cdot 10^{12}}$

W. Weber $\lambda = \frac{1}{463\,382 \cdot 10^{12}}$

Für bestleitendes galvanoplastisches Kupfer:

$$\lambda = \frac{1}{513\,144 \cdot 10^{12}}.$$

Die Temperatur des Beobachtungsraumes war bei allen Beobachtungen nahezu constant und lag zwischen 12° und 14° R.

Die Beobachtungen im physikalischen Institute zu Göttingen anzustellen, hatte mir Herr Prof. Riecke gütigst gestattet, wofür ich ihm meinen Dank ausspreche.

Freiburg i/B., September 1880.

VIII. Ueber die Entladung der Electricität in verdünnten Gasen; von Eugen Goldstein.

(Der Berliner Academie vorgelegt am 28. Januar 1878; abgedruckt im Monatsbericht vom Januar 1880.)

Ueber die Phosphorescenzzerregung durch electrische Strahlen.

Eine ausgedehnte Gruppe meiner Versuche suchte die Gesetze der Ausbreitung jener merkwürdigen, von der Kathode in einem verdünnten Gase ausstrahlenden Bewegung zu ermitteln, die durch ihre geradlinige Fortpflanzung sich den schon lange studirten Formen der Schall- und Lichtbewegung als neues Glied an die Seite stellt. Schon Hit-

torf hatte gefunden, dass diese Bewegung, oder, wie er es bezeichnet, jeder electrische Strahl da, wo er auf eine feste Wand trifft, begrenzt wird. Ich habe nun im vergangenen Jahre weiter ermittelt, dass mit dieser Begrenzung durch feste Körper eine eigenthümliche Differenzirung der Strahlen an den der festen Wand zugekehrten Enden verbunden ist. Diese Erkenntniss führte dann weiter zu einer befriedigenden Erklärung der durch das Kathodenlicht in den Wandungen der umschliessenden Gefässe erregten, in der Literatur schon öfter erwähnten Lichtprocesse. Diese Lichterregung wurde bisher als Fluorescenz bezeichnet und der hohen Brechbarkeit der von der ganzen Gasmasse um den negativen Pol ausgesandten Lichtstrahlen zugeschrieben. Man hielt sie ferner für gleichartig mit den Lichterregungen, welche auch die Schichten des positiven Lichts in ihrer Wandung, oder selbst durch die Wandung hindurch auf vorgehaltenen Chinschirmen u. dergl. erregen.

Meine Versuche ergaben nun:

1) Die Lichterregung durch einen electrischen Strahl des Kathodenlichts in stark verdünntem Gase tritt nur ein, wenn der Strahl eine feste Wand schneidet.

2) Der lichterregende Theil ist nicht die ganze Länge, sondern nur das äusserste Ende der Strahlen.

Man kann beide Sätze, deren vollständige experimentelle Ableitung ich hier nicht schildern kann, leicht verifiziren, indem man aus einer ausgedehnten Masse Kathodenlichtes durch einen mit einer Oeffnung versehenen Schirm ein scharf begrenztes Bündel ausschneidet. Wird dann dem Bündel, ebenfalls im Innern des Gefässes, seitlich eine sonst fluorescenzfähige Platte genähert, so leuchtet dieselbe auch bei grosser Annäherung an das Bündel nicht, weder wenn es frei endet, noch wenn es eine feste Wand schneidet und nun an seinem Ende Leuchten erregt.

3) Die Ursache der Lichterregung ist eine optische Einwirkung.

Dies folgt mit Wahrscheinlichkeit zunächst aus der Identität der Farben, welche eine Reihe verschiedener Substanzen

beim Leuchten durch electrische Bestrahlung und durch Insolation ausgeben (Flussspath, Kalkspath, Kaliglas, Bleiglas, Chlorsilber u. a.).

Mit grösserer Bestimmtheit folgt es daraus, dass leucht-fähige Platten wirklich erregt werden, wenn sie im Innern der Gefässe so aufgestellt sind, dass sie sich im Schatten der von der Kathode geradlinig ausgehenden Strahlen befinden, dagegen geradlinig mit den durch die Enden der electrischen Strahlen getroffenen Wandpunkten verbunden werden können. Solche Platten leuchten mit dem ihrer eigenen Substanz entsprechenden Lichte, auch wenn sie von den erregenden Strahlenenden, die selbst keine messbare Länge haben, um 1 cm entfernt sind. Die Moleküle an den Enden der Kathodenstrahlen senden also, wie gewöhnliche glühende Theilchen, Strahlen nach allen Richtungen und Entfernungen, die von der electrischen Bewegung selbst nicht erreicht werden können.

(Für den zu 1) und 2) angegebenen Versuch resultirt hieraus die leicht zu erfüllende Vorsicht, die von den Endmolekülen schräg seitlich emittirten Strahlen durch einen Schirm abzuschliessen.)

Schon früher hatte ich, mit dem Einfluss der negativen Oberfläche auf die Entladung beschäftigt, gefunden, dass, wenn eine Kathode eine nicht vollständig glatte Oberfläche besitzt, das von den Kathodenstrahlen in einer festen Wand erzeugte Licht oft sehr regelmässige Abbildungen des Oberflächenreliefs darstellt. So reproducirt sich z. B. der Kopf einer als Kathode benutzten Münze an der Wand des umschliessenden Glasgefäßes.

Solche und ähnliche Erscheinungen waren unerklärlich, solange man die Lichterregung in den festen Wänden der von der ganzen Gasmasse oder der ganzen Länge der electrischen Strahlen ausgehenden optischen Strahlung zuschrieb; eine solche konnte niemals scharfe Bilder, sondern nur gleichmässige Erleuchtung auf den bestrahlten Wänden erzeugen.

Hingegen erklärt das nunmehr aufgedeckte Verhalten der Strahlenenden im Gegensatz zur übrigen Strahlänge die beobachteten Erscheinungen ohne weiteres.

Der optische Charakter der betrachteten Wirkungen wird endlich bestätigt durch die Existenz photochemischer Wirkungen, welche von den Strahlenenden, nicht aber von der ganzen Länge der Strahlen ausgeübt werden. Dieselben Substanzen, welche unter dem Einfluss hochbrechbarer Sonnenstrahlen zersetzt werden, erleiden dieselben Veränderungen, wenn sie von den Strahlenenden getroffen werden. Es gelang mir, als gemeinsame Controle der Sätze 2) und 3) directe photographische Abbildungen der von einer Reliefkathode an der Wand ihres Gefäßes erzeugten Bilder zu erhalten, indem ich trockene lichtempfindliche Papiere an die Gefäßwand schmiegte und nun die Strahlen an diesen Platten enden liess.

Ich erhielt Abbildungen z. B. auf doppelt chromsaurem Kali, auf Chlorsilber, namentlich gut auf dem sehr empfindlichen oxalsauren Eisenoxyd.

Weitere Versuche zeigten dann:

4) Die Modification des Strahlenendes wird nicht nur beim Auftreffen des Strahls auf eine erregungsfähige Wand, sondern jedesmal, wenn er auf eine beliebige feste Substanz auftrifft, erzeugt.

Dies lässt sich zeigen, indem man die electrischen Strahlen auf nicht zum Eigenleuchten fähige Substanzen, wie z. B. Quarz oder eine gewisse Modification von Glimmer, fallen lässt; sind dann entfernt von der Glimmerplatte und den Strahlenenden wieder wie oben leuchtfähige Platten, vom Glimmer geradlinig erreichbar, aufgestellt, so geben sie Licht aus, sobald die electrischen Strahlen den Glimmer treffen, obgleich dieser selbst dunkel bleibt.

Wird der Inductionsstrom, der die Röhre durchsetzt, in der gewöhnlichen Weise, d. h. ohne Einschaltung anderer nicht metallischer Widerstände als die evakuirte Röhre selbst, benutzt, so tritt die Differenzirung der Strahlenenden erst bei geringen Dichten ein. Es lässt sich indess zeigen, dass

5) die betrachtete Differenzirung nicht an bestimmte Dichten gebunden ist; sie kann, sobald die Kathode überhaupt mit Licht umkleidet ist, mittelst Ein-

schaltung von verschieden langen Funken in freier Luft innerhalb einer weiten Dichtescala erzeugt werden.

Ebenso ist aber auch

6) das Phänomen nicht an eine bestimmte Entladungsintensität gebunden. Dies ergibt sich einfach, indem man verschiedene evakuirte Röhren hintereinander einschaltet, mit Rücksicht auf den früher¹⁾ von mir geführten Nachweis des Isochronismus der Entladungen in solchen Röhren. Die Beobachtung zeigt, dass wenn die Kathodenstrahlen in einer der Röhren das Leuchten fester Körper erregen, dies in anderen noch nicht der Fall zu sein braucht, obwohl auch diese die Erscheinung zeigen, wenn sie auf dieselbe Dichte wie die erstleuchtende gebracht werden.

Es ergibt sich somit, dass durch die geschilderte Modification das gesammte Licht um die Kathode sich mit einer heterogenen äussern Schicht umkleidet. — Die Lage der neuen Schicht hängt nur ab von der Lage der Wand und kann durch Verschiebung der Wand gegen die Kathode bei constanter Dichte in beliebig grosse Entfernung von der Kathode gebracht werden. Sie kann zugleich, immer durch die Strahlenenden gebildet, aus der äussersten Schicht des Kathodenlichts in eine der innern Schichten hineinrücken.

Wie die Entstehung der Strahlmodification zu erklären ist, vermag ich bis jetzt nicht anzugeben.

Jedoch zeigt sich:

7) Dieselbe Differenzirung tritt auch ein bei den Strahlen des von mir aufgefundenen secundären negativen Lichts; ich nannte so²⁾ Lichtgebilde, welche an einer beliebigen Stelle der Entladungsstrecke erzeugt werden, wenn man an der betreffenden Stelle eine Verengung des Röhrenlumens anbringt; von der Einschnürungsstelle, die nach der Anode zu an ein weiteres Gefäss grenzt, geht dann in dieses weitere Gefäss eine Lichtmasse aus, die alle mir bekannt gewordenen wesentlichen Qualitäten des Kathodenlichts, nur quantitativ gemildert, darbietet. Der Aus-

1) Goldstein, Berl. Monatsber. 1874. p. 595.

2) Goldstein, Berl. Monatsber. 1876. p. 279.

Luft
Ent-
nfach,
er ein-
fahrt
solchen
moden-
Körper
auch,
e auf
n.
Modi-
einer
e der
d und
de bei
n der
durch
t des
ücke-
klären

n bei
lären
welche
erzeugt
reng-
rungs-
grenzt,
s, die
s Kat-

Aus-

gangsort der hier auftretenden negativen Strahlen ist der letzte Querschnitt des an das weitere Gefäss sich anschliessenden engern Rohrs, (als welches auch jede immer eine gewisse Länge erfordernde Einschnürung aufzufassen ist). In Fig. 5 Taf. VII sind die Stellen *a* die Ausgangsstellen des secundären negativen Lichts, dessen Strahlen sich nach *B* hin ausdehnen. Das Auftreten der modifirten Strahlenenden an solchen Strahlen, deren Ausgangspunkt im freien Gasraum liegt, zeigt somit, dass die Erklärung der Erscheinung nicht gesucht werden kann in den Eigenschaften, welche die Kathode als fester Körper und als metallischer Leiter besitzt.

8) Die Lichterregung durch die Enden der negativen Strahlen ist nicht gleicher Art mit dem bei geringerer Verdünnung durch die Schichten des positiven Lichts in den umgebenden Wandungen hervorgerufenen Leuchten.

Vielmehr ergeben die Beobachtungen, dass die übrigens ebenfalls optischen Strahlen, welche dieses Leuchten anregen, von der ganzen Masse der Schichten ausgehen. Man erhält deshalb auch bei scharfer Zeichnung der Schichten und starken Helligkeitsabstufungen im Uebergange von der einen zur andern doch nur gleichmässig diffuses Leuchten der Wand längs der Säule der Schichten.

Was endlich den Charakter des Phänomens, um negatives wie um positives Licht, in optischer Beziehung anlangt, so dürfte wohl nicht zweifelhaft sein, dass man es hier mit einer Umwandlung hochbrechbarer Strahlen beziehungsweise der in ihnen erfolgenden Schwingungen in Schwingungen von grösserer Wellenlänge zu thun hat, wie dies in den Erscheinungen der Fluorescenz und Phosphorescenz beobachtet wird. Auf Grund von Versuchen, welche mir schon früher zeigten, dass das Leuchten der festen Substanzen die Dauer der erregenden Entladungen beträchtlich übertrifft, spreche ich die beobachteten Wirkungen daher als Phosphorescenzerscheinungen an, — im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung als Fluorescenz.

Es ergab sich ferner, dass von den zahlreichen geprüften Substanzen nicht eine einzige auch in den dünnsten herstell-

baren Schichten für diese Strahlen noch durchlässig ist. Weder dünne Glashäutchen, noch die nach Mascart für hochbrechbare Strahlen so durchsichtigen Krystalle von Kalkspat und Quarz liessen Spuren davon hindurch. Schliesslich wurde auf eine Glaswand, die direct von den Strahlen getroffen hell phosphorescire, ein ausserordentlich dünnes Häutchen von Collodium abgelagert, indem ein Tropfen käuflichen Collodiums, nach starker Verdünnung mit Aether, rasch über das Glas ausgebreitet und dann abgedunstet wurde. Selbst diese Schicht, deren Dicke nur nach Hundertsteln eines Millimeters zu schätzen war, gab, als die electrischen Strahlen auf sie fielen, auf der unmittelbar hinter ihr liegenden Wand einen so tintenschwarzen Schatten, wie ein metallisch-undurchsichtiger Körper.

Ohne numerische Werthe angeben zu können, darf man also doch die Scala der Wellenlängen, innerhalb deren die Vibrationen des Aethers noch als Licht wirksam werden, als über die von Fizeau gefundene untere Grenze hinausgeschoben betrachten.

Ueber die Ersetzung einer Kathode.

Eine Kathode von beliebiger Form kann in allen bisher vergleichbaren Beziehungen ersetzt werden durch ein System enger und dichtgedrängter Poren in einer isolirenden, mit der Kathode congruenten Fläche. Zu näherer Erklärung gebe ich sogleich die Beschreibung eines mir noch vorliegenden Gefäßes (Taf. VII Fig. 6), in welchem eine cylindrische Kathode imitirt ist: Das Gefäß *G* setzt sich zusammen aus einer Kugel *K* mit der Electrode *a*; an *K* schliesst sich das in den ca. 4 cm weiten Cylinder *Z* eingeschmolzene Rohr *r*; über *r* ist an seinem offenen, *b* zugewandten Ende der aus ungeleimtem steifem Papier gerollte Cylinder *P* geschoben, der durch eine Glaskuppe *g* am andern Ende verschlossen ist. Die ganze Fläche von *P* ist durch zahlreiche feine Nadelstiche durchbohrt, durch welche also eine Communication von *K* durch das hohle Innere von *P* nach *Z* bis zur Electrode *b* herbeigeführt worden ist.

Wird das Gefäss nun evaciirt, *a* mit dem negativen, *b* mit dem positiven Pol des Inductoriums verbunden, so verhält sich der Papiercylinder, indem die Entladung aus den feinen Poren, von dem in diesen befindlichen Gase geleitet, heraustritt, qualitativ genau wie eine gleichgeformte Metallkathode. Ich habe die Vergleichung imitirter, durch ein Porennetz in Isolatoren ersetzer Kathoden, nach dreizehn, so weit erkennbar voneinander unabhängigen Eigenschaften durchgeführt und überall die Deckung der Eigenschaften gefunden. Die magnetische Fläche Plücker's, die Phosphorescenzereggung durch die Enden des Lichts, die Umhüllung mit einem dunkeln Raum nach der Seite des positiven Lichtes hin, etc. etc. finden sich sämmtlich an diesen imitirten Kathoden wieder. [Statt Papier können auch Glasgewebe, und statt einer Isolatorsubstanz überhaupt auch isolirte Metalldrahtgewebe verwendet werden.]¹⁾

Diese Resultate wurden erhalten in Verfolgung der bereits erwähnten Erscheinung, dass der letzte Querschnitt eines in die Entladungsbahn eingeschalteten engern Rohres sich nach der Anodenseite hin wie ein neuer negativer Pol verhält. Hierbei stimmt das von dem secundären negativen Pol ausgehende Licht um so mehr mit dem Licht an der Metallkathode auch quantitativ überein, je mehr sich der Querschnitt des engern Rohres von dem des sich anschliessenden weitern Rohres unterscheidet; das von dem secundären Pol ausgehende Licht geht dagegen in positives Licht über, sobald der Querschnitt des engern Rohres nicht mehr viel kleiner ist, als der des sich anschliessenden Theiles.²⁾ Wichtig ist nun die durch die imitirten Kathoden gemachte Erfahrung, dass, wenn die Summe der engen Oeffnungen einer solchen Kathode an Querschnitt auch dem Querschnitt des umschliessenden oder sich anschliessenden weitern Rohres gleich wird, alle Oeffnungen, soweit merklich, abgesehen von der Helligkeit, doch eben solche Wirkungen geben, als wenn jede nur allein vorhanden wäre.

1) [] Zusatz bei der Correctur des Monatsberichts.

2) Goldstein, Berl. Monatsber. 1876. p. 280.

Die Grösse der einzelnen Oeffnungen, nicht der Gesammtquerschnitt der Entladung ist also für die Effecte der Entladung hier massgebend. Als ich die Poren imitirter Kathoden, die aber aus anderen Materialien als Papier gebaut wurden, enger machte, als dies an Papierkathoden zu erreichen war, wurde die Erscheinung mit den an eigentlichen Metallkathoden so ausserordentlich, selbst bis in die Farben nuance übereinstimmend, dass ich mehrmals die betreffenden Röhren auseinander nehmen und wieder mit vergrösserter Vorsicht zusammensetzen musste, um mich zu überzeugen, dass ich wirklich die Wirkungen von Poren, nicht von Metallkathoden vor mir hätte.

Ueber das Wesen der Entladung in verdünnten Gasen.

Haben wir 1) ein Entladungsgefäß, worin der terminale Draht *b* die Anode, die flächenförmige Electrode *a*, welche am andern Ende den Röhrenquerschnitt ausfüllt, die Kathode darstellt, so ist es sehr einfach, wie man dies ja allgemein thut, anzunehmen, die Electricität (ich will den negativen Strom verfolgen) geht von *a* aus, durchläuft das negative Licht, tritt am Ende desselben in die erste Schicht des positiven Lichts, aus dieser in die zweite etc., bis sie so zur Anode gelangt.

Es sei nun aber 2) die Kathode *a* eine Fläche, ein Blechstreif z. B., dessen Ebene auf der Cylinderaxe senkrecht steht, dessen Seiten aber beide frei im Gasraum liegen. Bei dieser Anordnung sendet *a* Strahlen nach der von der Anode *b* abgewandten Seite ganz ebenso aus, wie in der direct nach *b* führenden Richtung. Die von *a* sich entfernenden Strahlen sind ebenso geradlinig, ebenso nahe senkrecht zur Fläche *a* gerichtet, mit keiner Biegung versehen, wie die direct nach *b* gerichteten Strahlen, und sie dehnen sich, wenn die Verdünnung fortschreitet, beliebig weit in der von der Anode abgewandten Richtung in den Gasraum aus.

3) Ein fernerer Fall, Taf. VII Fig. 7; *a* ist eine Fläche, welche den Röhrenquerschnitt nicht ganz ausfüllt, um noch Platz für die daneben gestellte Anode *b* zu lassen.

Dann gehen die Strahlen des negativen Lichts nicht nach der ganz nahen Anode hinüber, sondern das negative Licht breitet sich, wie in der Figur dargestellt, ohne Rücksicht auf die Lage der Anode in geradlinigen Strahlen durch die ganze Länge der Röhre (z. B. 25 cm) aus, ohne irgend welche sichtbare Verbindung mit der Anode.

Wie gelangt nun in den durch 2) und 3) dargestellten beiden Fällen die Electricität von einem Pole zum andern, beziehungsweise in welcher Bahn pflanzt sich die electrische Erregung hier fort? Die Strahlen des negativen Lichts sind, wie schon Hittorf constatirte, electrische Ströme, nicht etwa eine blosse Glüherscheinung, die sich um die Bahn der eigentlichen Entladung herum ausbreitet; das wird bewiesen durch das Verhalten der Strahlen gegen den Magnet, das dem Biot-Savart-Ampère'schen Gesetz bisher durchaus genügt. Man ist also genöthigt, anzunehmen, dass die Strahlen dieses Lichts uns die Bahn der Electricität zeigen, dass die letztere somit von der Kathode aus zunächst den Weg bis an das Ende der negativen Strahlen durchläuft; soll nun der Strom — gleichviel ob wir darin den Transport bestimmter identischer Electricitätstheilchen oder nur eine Fortpflanzung der Erregung von Molecul zu Molecul sehen — nach der Anode gelangen, so muss er in 3) denselben Weg, den er gekommen, wieder zurückgehen; in 2) würde für die nach b hingerichteten Strahlen die bisherige Annahme des directen Ueberganges ausreichen, für die sonst ganz gleich beschaffenen von der Anode abgewandten Strahlen aber müsste man den Hin- und Hergang der Electricität annehmen.

Irgend eine Wirkung dieser hypostasirten zurückkehrenden Ströme aber ist in keiner Weise zu bemerken. Der Magnet lenkt die electrischen Strahlen nur so ab, wie es der von der Kathode nach dem Strahlenende hin fliessende Strom erfordert; der — vorläufig angenommene — zurückkehrende Strom bringt nicht die mindeste Lichterscheinung hervor, obgleich er im selben Medium und jedenfalls nicht in grösserem Querschnitt als der die ganze Röhrenweite ausfüllende hingehende Strom fliessst. Eine etwa von ihm

veranlasste Lichterscheinung müsste aber erkennbar werden, wenn man durch Magnetisiren die gewöhnlich sichtbaren Strahlen, die des hingehenden Stromes, nach einer Seite der Röhre zusammendrängt; in dem freigewordenen Raume müsste dann ein etwaiger Lichteffect des hypothetischen zurückgehenden Stromes sich zeigen. Die Erfahrung zeigt aber, dass dieser Raum dunkel ist.

Es sei 4) die Kathode *a* wieder eine Ebene, deren Richtung der Cylinderaxe parallel ist, und welche durch die Mittelaxe selbst geht. Dann sind die negativen Strahlen, wie immer, fast ausschliesslich senkrecht gegen die strahlende Fläche gerichtet, gehen also nach den Seitenwänden hin. Die Strahlen enden bei etwas höheren Dichten frei im Raume, bevor sie die Wand erreichen, bei geringeren Dichten, sobald sie auf die feste Wand treffen. Ganz entsprechend ist die Erscheinung in dem sehr gewöhnlichen Falle, wo 5) ein Draht, in Richtung der Cylinderaxe verlaufend, die Kathode darstellt. Auch hier sind die Strahlen nach den Seitenwänden, und zwar im speciellen Falle in jedem Querschnitt des Cylinders genau radial gerichtet.

Hier müsste also die Electricität erst in Richtung der negativen Strahlen bis an deren Ende gehen und dann einen dazu senkrechten Weg einschlagen, um zur Anode zu gelangen, — während wieder sowohl positives als negatives Licht ganz dieselbe Beschaffenheit haben, wie in den früheren Fällen, wo wir entweder directen Uebergang oder Hin- und Hergang des Stromes annahmen.

Die Mannigfaltigkeit neuer Annahmen, deren man bedarf bei der Auffassung, dass der Strom (ich verfolge stets die Richtung des negativen Stroms) aus dem negativen Licht in die erste positive Schicht, dann in die zweite etc. bis zur Anode sich fortpflanzt, wird aber noch grösser, wenn man die Existenz des dunkeln Raumes zwischen positivem und negativem Lichte berücksichtigt.

In den vorhergehenden Fällen wird der dunkle Raum nicht erwähnt; er verschwindet stets bei gewissen Verdünnungen, und ich habe der Einfachheit halber zunächst die jenen Verdünnungen entsprechenden Bilder skizzirt.

Ist die Kathode wieder eine zur Cylinderaxe senkrechte Ebene *a*, die Anode eine am gegenüberliegenden Ende eingefügte beliebig geformte Electrode *b*, so entspricht die Erscheinung der Entladung bei Vorhandensein des dunklen Raumes der Fig. 8 Taf. VII.¹⁾

Der dunkle Raum stellt nicht, wie man mehrfach angenommen, die Verlängerung der bei ihrer Ausbreitung an scheinbarer Helligkeit verlierenden negativen Strahlen dar: die negativen Strahlen haben die Eigenschaft der geradlinigen Ausbreitung und werden durch eine feste Wand begrenzt, — sie können also nicht um eine Ecke gehen. Die mit gebogenen Cylinderröhren gewonnenen, in Taf. VII Fig. 9 und Fig. 10 dargestellten Entladungsbilder bedürfen daher wohl keiner weiteren Erläuterung, um zu beweisen, dass der dunkle Raum nicht als die Fortsetzung des Kathodenlichts angesehen werden kann und auch für sich keine geradlinige Ausbreitung besitzt.

Man muss also, wenn man annimmt, dass der Strom des Kathodenlichts sich zur ersten positiven Schicht fortpflanzt, annehmen, dass der Strom zwischen beiden eine Strecke weit in einer neuen Form der Leitung verläuft.

Ich kehre zu der ungebogenen Röhrenform, Taf. VII Fig. 8, zurück. Verdünnt man von da ab, wo der dunkle Raum aufgetreten ist, das Gas weiter, so weichen die positiven Schichten langsam gegen die Anode hin zurück; gleichzeitig verlängern sich die Strahlen des Kathodenlichts, und zwar schneller als die positiven Schichten zurückweichen. Man kommt so zu einer Dichte, bei der der dunkle Raum

1) In den Figuren sind die verschieden gefärbten Schichten des Kathodenlichts durch verschiedene Schraffirung angezeigt: die erste, der Kathode nächste Schicht ist für Luft chamoisgelb, die zweite wasserblau, die dritte, die Hauptmasse des Lichts bildend, blau mit einem Stich nach violett. Zwischen dem geschichteten positiven Licht und der Wandung liegt ein dunkler Raum, in weiteren Röhren bis zu mehreren Millimetern Breite, den die bisherigen Beschreibungen noch nicht erwähnen. — Um die Figur nicht übermäßig lang werden zu lassen, ist in Fig. 8 Taf. VII die dritte Schicht des Kathodenlichts weniger dick gezeichnet worden als sie sich verhältnismässig bei der Gasdichte, auf welche die Abbildung sich bezieht, zeigt.

durch stete Verkleinerung verschwunden ist, und das negative Licht unmittelbar an die erste Schicht des positiven Lichts heranreicht.

Jetzt würde man annehmen müssen, dass die neue Form der Leitung ganz weggefallen ist, obwohl in den sichtbaren Theilen der Entladung mit Vernachlässigung der geringen Verschiebung der positiven Schichten inzwischen keine Aenderung eingetreten ist, als dass die negativen Strahlen sich verlängert haben; ihre Eigenschaften wie die der positiven Schichten sind ganz dieselben wie vorher.

Ich verdünne nun noch weiter: Die positiven Schichten weichen wieder zurück, die Strahlen des Kathodenlichts verlängern sich und wieder schneller, als die positiven Schichten zurückweichen. Das negative Licht wächst jetzt in die Schichten hinein, während seine Eigenschaften ungeändert bleiben, sich nicht mit denen des positiven Lichts, mit dem es sich gegenseitig durchdringt, ausgleichen.

Man kann den Beweis für das Eindringen des negativen Lichts in das positive auf verschiedene Weise führen. In Taf. VII Fig. 11, welche den Durchschnitt eines aus 3 Cylindern zusammengesetzten Gefäßes darstellt, ist die Kathode *a* der Querschnitt eines an der Längsseite mit Glas umschmolzenen dickern Drahtes. Ist der neben *a* stehende Draht *c* die Anode, so wird, ausser ganz dicht an der Anode, und auch da nur bei den allergeringsten Dichten, in der Röhre kein positives Licht entwickelt; das Kathodenlicht aber breitet sich, ohne Rücksicht auf die Nähe der Anode (wie bei Taf. VII Fig. 7, p. 840), durch das ganze Gefäss aus, so weit geradlinig von *a* ausgehende Strahlen dasselbe durchsetzen können. In den weitesten der 3 Cylinder, *Z₃*, dringt so ein Strahlenbündel, dessen Durchmesser durch die Weite der Communicationsöffnung bestimmt wird. Das Strahlenbündel dringt bei fortgesetzter Verdünnung bis zum Boden *B* durch, und seine Strahlenenden erregen dort helle grüne Phosphorescenz des Glases auf einer Kreisfläche, welche der Durchschnitt von *B* mit dem eingedrungenen Strahlenbündel ist.

Löst man nun *c* von der Verbindung mit dem Inducto-

rium und macht, während *a* Kathode bleibt, *b* in dem zweiten Cylinder Z_2 zur Anode, so erscheint (der abgebildete Fall) eine lange, geschichtete Säule positiven Lichts, welche einige Centimeter oberhalb der Mündung von Z_1 beginnt und nach Z_2 , diesen Theil ganz erfüllend, zur Anode *b* sich fortsetzt. Z_3 bleibt wie vorher von positivem Lichte frei. In Z_3 aber ist das Bündel blauen Lichts und am Boden *B* die phosphorescirende Kreisfläche, wie vorher, unverändert sichtbar: der zu unmittelbarer Anschauung gebrachte Beweis, dass das Kathodenlicht in positives Licht ein- und hindurch dringt.

(Die grüne Kreisfläche verschwindet, sobald statt *a* der Draht *c* oder *b*, kurz irgend eine Electrode zur Kathode gemacht wird, deren Strahlen eine andere Richtung als die von *a* ausgehenden haben). Die (quantitativen) Differenzen, welche positives und negatives Licht sonst zeigen, bleiben bei ihrer Mischung bestehen, gleich als ob in dem gemeinsam erfüllten Raume jedes von beiden gesonderte Existenz und Zusammenhang in sich hätte.

Die Annahme, dass die Entladung aus dem negativen Licht sich in die dem negativen Pol nächste positive Schicht, dann in die zweite Schicht etc. fortpflanze, zwingt also zu der weitern Annahme, dass die Entladung bei der zuletzt betrachteten Phase, nachdem sie das negative Licht bis an sein (in das positive Licht eingesenkte) Ende durchlaufen, wieder zurückspringt, um nun die erste positive Schicht zu bilden, und dann wieder den schon einmal als negatives Licht zurückgelegten Weg nun unter ganz denselben Verhältnissen als positives Licht noch einmal zurücklegt.

Aber selbst hiermit ist die Complication neuer Annahmen, zu welcher die auf den ersten Blick so einfache, sonst adoptirte Vorstellung von der Entladung führt, noch nicht erschöpft. — Ich habe mich überzeugt, dass auch das secundäre negative Licht, welches an Verengungen der Röhren nach der Anode hin ausstrahlt, in das hinter der Verengung folgende positive Licht eindringt: wir würden also das Zurückspringen der Electricität und ihren Verlauf einmal als positives, einmal als negatives Licht ebenso oft in jeder Röhre haben, als dieselbe Verengungsstellen besitzt.

Hat man nun als Kathode wieder, wie in Tafel VII Fig. 12, eine senkrecht zur Cylinderaxe gerichtete Ebene, von der die Kathodenstrahlen sich also in der Längsrichtung des Cylinders ausbreiten, so würde man, da die Kathodenstrahlen bei genügender Verdünnung des Gases auch durch den Cylinder II sich ausdehnen, folgenden Gang der Electricität haben: Zunächst von a aus ans Ende der bis tief in II hineinreichenden Kathodenstrahlen, dann rückwärts zum Beginn des bei r sich inserirenden secundären negativen Büschels; in den Strahlen desselben wieder nach vorwärts (zur Anode hin), und von den Enden der Strahlen, die in das positive Licht eindringen, nochmals rückwärts zur ersten positiven Schicht, um von da zum dritten mal dieselbe Bahn zu gehen.

Das secundäre negative Licht geht nun aber, wenn der Querschnitt der Verengung sich der Weite des (nach der Anode hin) anstossenden Röhrentheils nähert, continuirlich in eine Schicht des positiven Lichts über, und besondere Versuche lassen schliessen, dass bei geringen Dichten auch die Schichten, die ineinander sich ausbreiten, länger sind als ihre scheinbaren Intervalle.

Wie die Complication der an die gewöhnliche Vorstellung von der Entladung sich anschliessenden Annahmen dadurch weiter vermehrt wird, brauche ich nicht auszuführen.

Ich glaube nicht, dass man den bis hierher geschilderten Erscheinungen gegenüber, deren Aufzählung sich noch sehr erweitern liesse, die gemeingültigen Anschauungen für sehr plausibel halten, und um der Conservirung dieser Anschauungen willen ein halbes Dutzend neuer Annahmen über unsichtbare Vorgänge unterschreiben wird, deren Realität sich in keiner erkennbaren Wirkung nachweisen lässt. Speciell die am meisten adoptirte convective Auffassung des Entladungsvorganges dürfte in den Erfahrungen über die gegenseitige Durchdringung der verschiedenen Theile der Entladung eine entschiedene Widerlegung finden.

Durch vieles Vergleichen und die Berücksichtigung aller anscheinend wesentlichen Phaenomene des Gebiets bin ich zu folgender Auffassung gelangt:

Das Kathodenlicht, jedes Büschel von secun-

därem negativem Licht, sowie jede einzelne Schicht des positiven Lichts stellen jedes für sich einen besondern Strom dar, der an dem der Kathode zugewandten Theile jedes Gebildes beginnt und am Ende der negativen Strahlen, bez. der Schichtkörper schliesst, ohne dass der in einem Gebilde fliessende Strom sich im nächsten fortsetzt, resp. ohne dass die Electricität, welche durch eines fliessst, auch der Reihe nach in die anderen eintritt.

Ich vermuthe also, dass ebenso viel neue Ausgangspunkte der Entladung auf einer zwischen zwei Electroden gelegenen Gasstrecke vorhanden sind, als dieselbe secundäre negative Büschel oder Schichten zeigt, und dass, wie nach wiederholt erwähnten Versuchen, alle Eigenschaften und Wirkungen der an der Kathode auftretenden Entladung sich am secundären negativen Lichte und den einzelnen positiven Schichten wiederfinden, auch der innere Vorgang an diesen, wie an jener derselbe sei.

Diese Auffassung löst dann, wie ich unten kurz zeigen werde, alle früheren Schwierigkeiten und macht die vorhin nöthigen mannigfaltigen Hilfshypothesen sämmtlich entbehrlich. Die gemachte Annahme schafft aber nicht nur ein einfaches einheitliches Bild der zahlreichen Erscheinungen, die zunächst zu ihr führen, sondern es gibt noch eine grosse Anzahl von anderen Erscheinungen, welche mit dieser Annahme ausserordentlich gut harmoniren, ja theilweise sie nicht nur als zulässig, sondern sogar als nothwendig erscheinen lassen.

Da nach oft angezogenen Versuchen das positive Licht nichts ist als eine Umbildung des negativen, so werde ich auch beim positiven Lichte von Strahlen des electricischen Lichts sprechen und darunter den Inbegriff der leuchtenden Theilchen verstehen, welche auf einer Linie liegen, die die Richtung der Fortpflanzung von irgend einem Punkte in der nach dem negativen Pol gekehrten Grenzfläche der Schicht bis an die zweite Grenzfläche darstellt.

Aus meinen Versuchen habe ich nun den Satz abstrahieren können:

Die Eigenschaften, welche die Entladung in

einem bestimmten Punkte ihrer Bahn zeigt, hängen nicht sowohl ab von den Verhältnissen an dem betrachteten Punkte selbst, als vielmehr von den Verhältnissen an der Stelle, von welcher der durch den betrachteten Punkt gehende Strahl seinen Ursprung nimmt.

Oder etwas anders ausgedrückt: Ein electricischer Strahl hat in seiner ganzen Länge die Eigenschaften, welche die Entladung an seiner Ursprungsstelle besitzt, und welche durch die Beschaffenheit dieser Ursprungsstelle bedingt sind.

Wenn z. B. zwei electrische Strahlen in ganz gleich weiten, gleichgeformten Theilen desselben Entladungsgefäßes verlaufen, dabei auch in Medien von genau identischer chemischer und physikalischer Beschaffenheit, so sind ihre Eigenschaften verschieden, wenn der Ursprung des einen Strahls in dem betrachteten Röhrenstücke selbst liegt, der andere aber von der Grenzstelle zwischen diesem Stück und einem andern von kleinerer Weite entspringt.

Schon das angeführte Beispiel lässt erkennen, dass hierher auch alle die Erscheinungen über den Einfluss der Querschnittsänderung auf den Charakter des Lichts als positiven oder negativen Lichts gehören.¹⁾

Ich will versuchen, durch ein frappantes Beispiel den angezogenen Satz anschaulich zu machen. In weiteren, mit Luft gefüllten Röhren, z. B. Cylindern von 2 cm und mehr Weite, hat das geschichtete positive Licht eine gelbrothe Farbe und gibt, prismatisch analysirt, das von Plücker und Hittorf beschriebene und abgebildete, aus zahlreichen hellen, dichtgedrängten Banden bestehende Spectrum des Stickstoffs. Enge Cylinder dagegen zeigen bei denselben Dichten, wo weite gelbroth sind, blaues Licht, dessen Spectrum nur wenige der Banden deutlich erkennen lässt, welche das Spectrum des gelbrothen Lichts constituiiren.

Lässt man nun zwei weite Cylinder durch ein etwa 1½ mm weites Röhrchen communiciren, wie in Tafel VII Fig. 13, so sind alle positiven Schichten in den beiden Cylindern gelbroth, und das Licht des engen Röhrchens ist blau. Von der der

1) Goldstein, Berl. Monatsber. 1876. p. 279.

Anode zugewandten Oeffnung des Röhrchens aber breitet sich in den weiten Cylinder secundäres negatives Licht aus, dessen Strahlen in der Verlängerung des engen Röhrchens ganz dieselbe blaue Farbe und dasselbe Spectrum zeigen, wie das gesammte Licht des engen Röhrchen, von dessen Ende sie entspringen.

Verlängern sich mit wachsender Verdünnung die Strahlen des secundären negativen Lichts, so zeigt auch die zukommende Verlängerung stets die blaue Farbe, und blaues Licht mit seinem eigenthümlichen Spectrum kann so an jeder vorher von gelbrothem Licht eingenommenen Stelle des Cylinders erscheinen, wenn die secundären negativen Strahlen bis zu dieser Stelle sich ausdehnen. Die dicht daran stossende erste positive Schicht zeigt gelbrothes Licht.

Verbindet man mehrere hinter einander liegende gleich weite Cylinder durch verschieden weite in die Cylinder hineinragende Röhrchen von geringem Lumen, so besitzt das Blau, welches die engen Röhrchen bei geringer Dichte zeigen, je nach ihrem Lumen eine verschiedene Sättigung, indem mit zunehmender Weite sich Gelbroth dem Blau beimengt.

Aus jedem Röhrchen tritt nun in den nach der Anoden-seite angrenzenden weitern Cylinder ein Complex von secundärem negativem Licht, und namentlich der in der Verlängerung des Röhrchens selbst verlaufende Mitteltheil eines jeden hat gerade dasjenige Blau (und zwar in seiner ganzen, mit der Verdünnung immer zunehmenden Länge), welches dem engen Röhrchen entspricht, von dem die secundären negativen Strahlen entspringen.

Dagegen zeigen die positiven Schichten in sämmtlichen Cylindern genau identische gelbrothe Färbung.

Man wird gestehen müssen, dass diese mit zahlreichen analogen Erscheinungen ganz den Eindruck machen, als stellte jedes secundäre negative Büschel eine Bewegung dar, welche an der Ursprungsstelle des Büschels erregt, sich von da aus auf das angrenzende Medium überträgt; so weit die Erregung sich fortpflanzt, nimmt also jedes ergriffene Theilchen die charakteristische Bewegungsform an, welche an der Ursprungsstelle der

Büschenstrahlen erzeugt ist, — während bei einer Analogie der Entladung mit der Leitung in Metallen und Electrolyten für die Erscheinung in jedem Punkte nur die Verhältnisse an dem Punkte selbst massgebend sein könnten.

Je enger die zwischen den weiteren Gefässen eingeschalteten Röhrchen sind, desto reiner wird, wie erwähnt, ihr Blau, und desto mehr treten in dem von ihrem Licht gelieferten Spectrum alle Banden desselben bis zum Erlöschen zurück, ausser vier ganz bestimmten, in denen fast alles Licht sich concentrirt.

Man versteht jetzt, weshalb in einem gleichmässig weiten Gefäss, dessen positives Licht durchweg gelbroth ist, die Umgebung der Kathode aus blauem Licht besteht. Wir sahen, dass eine Kathode angesehen werden kann als ein System feiner leitender Poren in einer sonst isolirenden Oberfläche; das Kathodenlicht muss also dann aus Strahlen bestehen, welche die Eigenschaften des Lichts sehr enger Röhren besitzen, — und in der That stimmt nicht nur die Farbe der Kathodenstrahlen mit dem Blau enger Röhren überein, sondern das Spectrum des Kathodenlichts besteht auch gerade aus denselben 4 Banden mit denselben Nebenmaximis in analoger Helligkeitsvertheilung, welche dem Blau der engen Röhren angehören.

Die von mir oben p. 847 ausgesprochenen Vermuthungen über den wahren Charakter einer anscheinend einfachen Entladung zwischen zwei Metallelectroden werden nun aber namentlich, wie mir scheint, unterstützt durch die Art der Einwirkung des Magnets auf die Entladung. Es geht daraus in der That hervor, dass jedes negative Büschel wie jede positive Schicht ein einheitliches Ganze für sich bildet.

Jedes negative Büschel nämlich, Kathodenlicht wie secundäres negatives Licht, sowie jede einzelne positive Schicht rollt sich bei der Magnetisirung jede für sich zu einer einzigen magnetischen Curve zusammen, und zwar ganz unabhängig von der Ausdehnung, welche die Büschel und Schichten im unmagnetisierten Zustande zeigen. Ein 30 cm langes negatives Büschel rollt sich ebenso nur zu einer einzigen

magnetischen Curve zusammen, wie eine Schicht von 2 mm Länge.¹⁾

Ebenso gibt das von einem bestimmten Punkte ausgehende Büschel, das bei einer bestimmten Länge eine einzige Curve bildet, wenn es durch Verdünnung auf die dreifache, fünffache, zehnfache Länge gebracht ist, doch immer nur eine einzige Curve, indem stets das Büschel, z. B. bei der äquatorialen Stellung gegen die Magnetpole, sich von den Enden seiner Strahlen her einrollt, und indem die Windungen immer näher dem Ausgangspunkte liegende Theile des Strahls ergreifen, wird schliesslich die ganze Länge der Strahlen in die durch den Ausgangspunkt der Strahlen gehende magnetische Curve zusammengezogen.

Ganz ebenso rollen die positiven Schichten, — welche ja Büschel secundären negativen Lichts darstellen, die aus einem Rohr in ein unendlich wenig weiteres eintreten, — sich von ihren nach der Anode hingewandten Enden nach derjenigen Stelle hin auf, welche bei der erwähnten Auffassung als der Ausgangspunkt ihrer Strahlen zu betrachten ist: das

1) Die aus dem positiven Licht gebildeten magnetischen Curven sind in der Nähe der Kathode und in der Nähe von secundären negativen Polen wie in Fig. 13 Taf. VII sehr deutlich in grosser Ausdehnung unterscheidbar. Dass man sie in den übrigen Theilen des abgelenkten positiven Lichts nicht in gleicher Weise wahrnimmt, liegt, wie ich schon in den Berl. Monatsber. 1876 p. 282, bemerkte, an der Wandkrümmung der gewöhnlich benutzten Gefässformen. Die vom Magnet ausgeübten verschiebenden Kräfte treiben die Entladung, und somit die aus ihren Schichten gebildeten magnetischen Curven, nach der Gefässwand hin; ist die letztere nun in der Ebene der magnetischen Curve im selben Sinne stärker gekrümmt als die Curve (wird die Wand von der Curve also geschnitten), so kann die magnetische Curve nur so weit sichtbar bleiben, als sie im freien Gasraume zwischen den beiden Schnittpunkten liegt. Durch diese Begrenzung seitens der geschnittenen Wand wird jede an die Wand getriebene magnetische Curve auf eine kurze, mehr oder weniger nahe punktförmige Strecke reducirt. Die Summe der zu den aufeinanderfolgenden Curven gehörigen Lichtpunkte gibt jene schmale Linie, als welche das magnetisierte positive Licht im grössten Theile seines Verlaufs gewöhnlich erscheint; bisher als ein einheitlich abgelenkter (an beiden Enden fixirter) Stromfaden angesehen, ist diese Linie vielmehr als eine Aufeinanderfolge kurzer magnetischer Curven zu betrachten.

ist die dem negativen Pol zugewandte Grenze der Schichten. Diese Grenze braucht in dem Gefässraum unter verschiedenen experimentellen Bedingungen nicht immer fixe Lage zu behalten; trotzdem rollen die Strahlen sich stets gegen den jeweiligen Ort ihres Ausgangspunktes hin auf.

Sehr charakteristisch ist die Erscheinung, wenn im unmagnetisirten Zustande das Kathodenlicht bereits tief in das positive Licht, über die erste Schicht desselben hinaus, eingedrungen ist.

Das Ende des Kathodenlichts liegt dann also weiter von der Kathode ab als das Ende der ersten, und je nach der Verdünnung auch der zweiten, dritten etc. positiven Schicht.

Gleichwohl rollt sich das Ende der Kathodenstrahlen bei der Magnetisirung bis zur Kathode hin in die durch letztere gehende magnetische Curve zusammen; und erst durch einen dunklen Zwischenraum getrennt, folgt nach der Seite der Anode hin eine Curve, in welcher alle Strahlen der ersten positiven Schicht zusammengerollt sind, dann eine Curve der zweiten etc.

Es zeigt dies, dass nicht die absolute Lage und Ausdehnung der Strahlen ihre Einstellung durch den Magnet bedingt, sondern die enge Beziehung, welche zwischen allen Punkten eines Strahls und seinem Ausgangspunkte besteht, durch welche jeder von einem bestimmten Punkte entspringende Lichtcomplex als ein einheitliches, zusammenhängendes Ganze erscheint.

Im Sinne der hier vertretenen Vermuthungen setzen die aufeinanderfolgenden Schichten der Entladung sich nicht in einander fort, auch wenn sie durch die Verlängerung ihrer Strahlen dicht aneinander grenzen oder sich sogar theilweise räumlich decken. Wenn jede einzelne Schicht demnach zu einer einzelnen Curve zusammengewickelt wird, so werden diese Curven im allgemeinen distinct sein müssen, nicht, wie es bei einer Fortsetzung des Stromes aus einer in die andere der Fall wäre, zu einer zusammenhängenden Lichtfläche zusammenfliessen.

In der That beobachtet man, wenn der Magnet die

Schichten zu magnetischen Curven zusammengerollt hat, dass die Curven getrennt erscheinen, und dass zwischen jeder und der auf sie folgenden sich ein dunkler Zwischenraum befindet.

Nur wenn die Verdünnung so gross und der Entladungsraum so eng ist, dass schon vor der vollständigen Magnetisirung der Schichtung das Licht sich verwischt, zeigt auch das magnetisirte Licht in dem betreffenden Röhrenteil keine deutliche Sonderung der Curven mehr.

Die stärkste Stütze findet, wie mir scheint, die Annahme einer Mehrheit unter sich zusammenhangsloser Ströme für die die Electroden verbindende Entladung durch die Be trachtung der speciellen Form der magnetischen Einwirkung auf die electrischen Strahlen. Für die Kathodenstrahlen wurde die Art dieser Einwirkung schon durch Hittorf¹⁾ ermittelt und dargestellt; in meinen Versuchen ergab sich dann, dass die von Hittorf gefundenen Resultate entgegen den seit Plücker gtilgen Anschauungen auch für jede einzelne positive Schicht massgebend sind — im Einklang mit dem nun schon oft berührten Ergebniss, dass jede Schicht als ein modifizirter Complex von negativem Licht zu betrachten ist.

Nehmen wir nun zunächst an, die Entladung bilde wirklich von der Kathode bis zur Anode einen einzigen Strom. Dann wird der Magnet z. B. in der äquatorialen Lage auf die Entladung wirken wie auf einen an seinen beiden Enden (hier den Electroden) fixirten ausdehnsamen, biegsamen Leiter, der in derselben Lage von einem entsprechend gerichteten Strom durchflossen wird.

Die Form der magnetischen Lichtsäule wird dann ein in der Aequatorialebene von einer Electrode zur andern sich hinüberschwingender Bogen sein, aber niemals würde der Strom sich zu einer magnetischen Curve aufwickeln.

Würde der Magnet jedoch auf einen Leiter wirken, der am einen Ende fixirt, am andern aber ohne Zusammenhang, frei ist, so würde die Bewegung eines solchen Leiters genau

1) Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 213 ff. 1869.

der eines magnetisirten Kathoden- oder Schichtstrahls entsprechen, und ein Büschel solcher von einem festen Punkt ausgehender, am zweiten Ende sämmtlich freier linearer Leiter würde magnetisirt genau die Formen eines einzelnen von einem Punkt ausgehenden Büschels Kathodenlicht z. B. zeigen.

Die magnetische Curve, in die ein solches Büschel sich zusammenrollt, kommt nämlich nach Hittorf's Untersuchungen, die ich aus häufiger Wiederholung bestätigen kann, in folgender Weise zu Stande.

Das Büschel besteht aus einem Vollkegel divergenter Strahlen. Die nahe um die Axe gelagerten Strahlen des Kegels heben sich durch grössere Helligkeit stets von den weiter nach aussen gelegenen deutlich ab; liegt also die Kegelaxe genau äquatorial, so kann an dem hellen Mittelbüschel die Bewegung der Strahlen gegen den Magnet bei äquatorialer Einwirkung erkannt werden.

Nach Hittorf geht nun dieses Bündel mit wachsender Stärke des Magnetismus aus einem geraden Lichtfaden in eine zuletzt äusserst enge, ebene Spirale über, deren Ebene mit der Aequatorialebene selbst zusammenfällt. Bei grosser Stärke des Magnets liegt der Durchmesser der Spirale schliesslich unterhalb 1 mm, sodass sie als nahe ein Lichtpunkt erscheint.

Liegt die Kegelaxe aber schräg gegen die Aequatorialebene, so zeigen die Deformationen des hellen Mittelbüschels die Einwirkung des Magnets auf diejenigen Strahlen, welche grössere Winkel mit der Aequatorialebene bilden. Ein solches schräges Bündel rollt sich magnetisirt zu einer Schraubenwindung auf, deren Windungen um so höher sind, je grösser der Winkel der Strahlen gegen die Aequatorialebene, und um so enger, je näher sie dem Magnetpol liegen.

Mit wachsender Stärke des Magnetismus legen sich die Windungen dieser Schraubenlinien, von denen die vorerwähnte ebene Spirale einen speciellen Fall bildet, immer enger um die magnetische Curve, welche durch den Ausgangspunkt der Strahlen geht, und gehen für das Auge schliesslich in sie über. Eigentlich ist die magnetische Curve also nur die geometrische Axe der wahren Form des magnetisirten Lichts.

Man sieht aus dem Angeführten, dass die Formen der

magnetisierten Strahlen die sind, welche ein von einem gleichgerichteten Strome durchflossener, gegen den Magnet gleichgelagerter, mit einer gewissen Steifigkeit begabter, linearer Leiter annehmen muss, wenn derselbe einseitig fixirt, am andern Ende aber frei ist.

Wirkte nun der Magnet auf einen aus mehreren, in Richtung des Stromes aufeinander folgenden Stücken zusammengesetzten Leiter, welche Stücke sämmtlich an einem, dem negativen Pol zugewandten Ende fest, oder wenigstens senkrecht zur Stromrichtung schwer verschiebbar, am andern Ende aber frei wären, so würde ein solches System, indem es sich in ebenso viel einzelne magnetische Curven deformirte als einzelne Ströme vorhanden sind, genau die Erscheinungen zeigen, welche die geschichtete Entladung gegenüber dem Magnet darbietet. Diese Erscheinungen wären hingegen unmöglich, wenn alle Schichten zusammen einen einzigen an Kathode und Anode sich insserirenden Strom bildeten.

Unmittelbar anschaulich zeigt sich die Zusammenhangslosigkeit der einzelnen Theile der Entladung, z. B. des Kathodenlichts mit der ersten Schicht des positiven Lichts, hierbei noch in Folgendem:

Wenn die Kathodenstrahlen sich spiraling einrollen, so folgt die erste Schicht des positiven Lichts keineswegs dem Ende des negativen Strahls auf seinen Umläufen, sondern die Schicht bleibt ausserhalb der ganzen Spirale an ihrer der Anode zugewandten Seite, ohne mit dem im Innern der Spirale liegenden Strahlenende irgend welche Berührung zu haben.

Analog verhält sich jede Schicht gegen die nach der negativen Seite voraufgehende Schicht des positiven Lichts.

Wie die von mir angedeutete Ansicht die oben dargelegten, aus der bisher üblichen Auffassung fliessenden Schwierigkeiten beseitigt, übersieht man schliesslich leicht:

Von der Kathode, wie von einer Anzahl zwischen den beiden Electroden liegender Punkte, welche den Grenzen der positiven Schichten nach der Kathode hin entsprechen, gehen ungeschlossene Ströme aus, die auf ihrem Wege das

verdünnte Gas zum Leuchten bringen, um so weiter reichend, je grösser die Verdünnung ist. Ist nun bei nicht sehr grosser Verdünnung die Länge der von der Kathode ausgehenden Entladung noch kürzer als das Intervall zwischen der Kathode und der nächsten Entladungsstelle (von der die erste positive Schicht ausgeht), so muss zwischen Kathodenlicht und erster positiver Schicht sich ein von keiner Entladung durchflossener Raum befinden, in welchem also auch kein Entladungslicht auftritt, der sogenannte Dunkle Raum.

Wächst die Stromlänge der Kathodenentladung bei der Verdünnung, sodass sie gleich dem Intervall zwischen Kathode und der nächsten Entladungsstelle wird, so erreichen die Kathodenstrahlen das positive Licht, — der dunkle Raum ist verschwunden.

Wird die Stromlänge der Kathode noch grösser, als jenes Intervall, so setzt das Kathodenlicht sich in denjenigen Raum fort, in den von der zweiten Entladungsstelle ebenfalls ein Strom sich ergiesst, — das Kathodenlicht ist in das positive Licht hineingedrungen.

Ganz ebenso erklärt sich dann die Entstehung des dunklen Raumes zwischen jedem Büschel secundären negativen Lichts und der darauf folgenden Schicht; es erklären sich die dunklen Räume, welche die Schichten zwischen einander bei relativ geringen Verdünnungen zeigen, während sie bei stärkerer Evacuation unmittelbar aneinander stossen etc.

Ebenso enthalten die unter die bisherigen Anschauungen nicht zu rubricirenden Erscheinungen, die p. 840—846 für verschieden geformte und gelagerte Kathoden angeführt wurden, jetzt nichts Räthselhaftes mehr, und von einem Hin- und Hergehen der Electricität, von wiederholten Zackenbahnen der letztern, von einer neuen, lichtlosen Entladungsart etc. etc. braucht, wie man sieht, jetzt keine Rede mehr zu sein.

Berlin, im Januar 1878.

IX. Ueber die Erregung harmonischer Töne durch Schwingungen eines Grundtones; von Dr. Rudolph Koenig in Paris.

Die Erscheinung des Mitschwingens bei Unisonotönen ist zur Genüge bekannt, und ihre Erklärung stösst auf weiter keine Schwierigkeiten; weit weniger aber weiss man im allgemeinen, dass ein Ton auch alle Töne seiner harmonischen Oberreihe erregen könne. — A. Seebeck hat dieses zuerst beobachtet und im Programm der Baugewerkschule zu Dresden vom Jahre 1843, beschrieben, wo er die Meinung ausspricht, dass, wenn eine Saite andere Saiten, welche auf die Töne ihrer harmonischen Oberreihe gestimmt sind, zum Mittönen bringe, man nicht nöthig habe, dieses dadurch zu erklären, dass in der Saite selbst diese Töne als Beitäne mitklängen, und jeder dieser Beitäne die mit ihm im Einklange stehende Saite in Schwingung versetze; „denn“, sagt er, „diese Erklärung, obgleich zulässig, wo der erregende tiefere Ton auf einer Saite erzeugt wird, würde nicht mehr anwendbar sein, wo er von der Stimme, von einer Glocke, einem Stabe oder sonst einem Instrumente angegeben wird, dessen Beitäne nicht die harmonische Oberreihe bilden, doch habe ich mich durch mehrfache Versuche überzeugt, dass auch ein Ton der letztern Art die Töne seiner harmonischen Oberreihe an Saiten, Glocken u. s. w. zum Mitklingen bringt.“

Strenge genommen wäre diese Ansicht Seebeck's, dass harmonische Töne durch Glocken und Stäbe erregt, durchaus diese Erregung dem Grundton verdanken müssten, weil die Theiltöne dieser Körper nicht der harmonischen Oberreihe angehörten, allerdings nicht richtig, denn die Schwingungsbewegung eines Körpers kann sehr wohl soweit von der einfachen Pendelbewegung abweichen, dass sie sich in eine Reihe harmonischer Töne zerlegen lässt, ohne dass dieser Körper darum nöthig hätte, zu gleicher Zeit mit verschiedenen Tönen zukommenden Unterabtheilungen zu schwingen.

Aber dieser Einwand gegen die Ansicht Seebeck's,

welcher wichtig ist, solange es sich um Saiten oder dünne Stimmgabeln handelt, scheint vollständig fortfallen zu müssen, wenn der erregende Körper eine starke Stimmgabel ist, welche mit verhältnissmässig sehr kleiner Amplitude vibriert, weil diese dann Schwingungen ausführt, welche, so weit es die genauesten Beobachtungsmethoden zu erkennen gestatten, durchaus einfache Pendelbewegungen zu sein scheinen. Dennoch sind über den von Seebeck ausgesprochenen Satz: „Es wird ein tonfähiger Körper in Schwingungen versetzt durch jeden Ton seiner harmonischen Unterreihe, nicht aber durch höhere Töne, oder, was dasselbe sagt: Ein Ton kann alle Töne seiner harmonischen Oberreihe erregen, aber keine tieferen Töne“, die Ansichten bis jetzt getheilt geblieben, und ich habe daher folgende Untersuchung unternommen, um zu prüfen, für welche von beiden Anschauungen die Experimente am meisten zu sprechen scheinen.

Die Communication der Schwingungen bei Unisonotönen pflegt man gewöhnlich mit Stimmgabeln darzustellen, die auf Resonanzkästen befestigt sind, und dieses hat in der That den Vorzug, dass man bei grossen Entfernungen experimentiren kann. So hatte ich im Jahre 1866 Gelegenheit, vor den Enden der Wasserröhrenleitung unter dem Boulevard St. Michel, in der damals Regnault einen Theil seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Luftwellen anstellte, zwei Unisonogabeln c ($U_t = 256$ v. s.), so aufzustellen, dass die Oeffnungen ihrer Resonanzkästen sich dicht vor den Mündungen der Röhrenleitung befanden, und durch die Schwingungen der einen Gabel wurde dann die andere immer zum lauten Mittönen gebracht, obgleich der Abstand zwischen beiden in diesem Falle 1590 Meter betrug.¹⁾ Bei dieser Art das Mittönen hervorzurufen, wirkt jedoch die erregende Gabel erst durch die Decke ihres Resonanzkastens auf die Luftmasse desselben, von der dann die Wellen ausgehen, welche die Resonanz der Luftmasse des andern Kastens hervorrufen, und die Schwingungen dieser Luftmasse wirken dann schliesslich

1) V. Regnault, *Mém. de l'Acad. des Sciences* p. 435. 1868.

erst wieder durch die Decke auf die zweite Gabel, kurz es ist ein ziemlich complicirter Vorgang, und man muss daher bei genaueren Untersuchungen über die Mittheilung der Schwingungen die Gabeln direct auf einander einwirken lassen, indem man entweder eine Zinkenfläche der einen vor eine Zinkenfläche der andern hält, oder, was jedoch meistens weniger zweckmässig ist, indem man beide Zinken der einen dicht vor beide Zinken der andern bringt, wo dann die zwischen den Zinken der erregenden Gabel erzeugten Wellen zwischen die Zinken der andern getrieben werden. Die zu influenzirende Gabel kann dabei meistens zweckmässig auf ihrem Resonanzkasten montirt bleiben, weil dadurch die geringste Erregung ihrer Schwingungen sofort wahrnehmbar wird.

Beiläufig sei in Bezug auf die Mittheilung der Schwingungen bei Unisonotönen noch erwähnt, dass bei solchen Körpern, die einmal erregt, lange selbst fortzutönen im Stande sind, wie die Stimmgabeln, dieselbe auch dann noch sich beobachten lässt, wenn das Intervall beider Töne schon beträchtlich vom absoluten Einklange abweicht. Es kommt in dem Falle in der That nur darauf an, dass die Anzahl und Intensität der Impulse, welche der zu influenzirende Körper empfängt, in der Zeit, in der die Schwingungsphasen beider Töne von den gleichen zu den entgegengesetzten Zeichen übergehen, schon hinreichend seien, um den Körper genügend aus seiner Gleichgewichtslage zu treiben, wo er dann durch seine eigenen elastischen Kräfte zu vibriren fortfährt. Versuche mit Stimmgabeln, welche in der angegebenen Weise direct durch die Luft auf einander einwirken, indem die Zinken der einen dicht vor denen der andern gehalten wurden, ergaben, dass die zulässige Abweichung von der Reinheit des Einklanges, bei welcher noch ein leises Mittönen beobachtet werden konnte, den Schwingungszahlen der Gabeln proportional war. In der That war die Intensität des Mitschwingens bei Gabelpaaren für die Töne \overline{c} , $\overline{\overline{c}}$, $\overline{\overline{\overline{c}}}$, $\overline{\overline{\overline{\overline{c}}}}$ ungefähr gleich, wenn die Verstimmung des Einklanges resp. 4, 8, 16, 32, 64 v. s. betrug, oder ganz im allgemeinen einer Schwingung auf 128 gleich kam.

Die Erregung harmonischer Töne kann man mit einer Stimmgabel c ($U\ell_2$), deren Zinken eine Dicke von 15 mm haben, deutlich bis zum achten, dem \bar{c} ($U\ell_5$), beobachten, und es gelingt sogar, noch diesen Ton zum leisen Mitklingen zu bringen, wenn man die Grundgabel, nachdem man sie mit dem Bogen angestrichen hat, erst so lange austönen lässt, bis ihre Schwingungen nur noch eine Amplitude von einem Millimeter haben, wo sich dann selbst in ihrer nächsten Nähe nicht die geringste Spur von harmonischen Obertönen wahrnehmen lässt. Da in diesem Falle, wie schon gesagt, weder die optische noch die graphische Methode gestattet, eine Abweichung von der Pendelbewegung an den Schwingungen der Gabel direct zu beobachten, so habe ich zuerst versucht, die Curve der Bewegung zu construiren, welche die Gabel ausführen müsste, wenn die harmonischen Töne bis zum achten in ihrem Klange mit den nöthigen Intensitäten enthalten sein sollten, um dann einerseits mit dieser und andererseits mit einer einfachen Sinuscurve die Schwingungscurve der Stimmgabel vergleichen zu können, wie man sie durch directe Aufzeichnung vermittelst eines auf der Gabel befestigten Stieles erhält. — Zu diesem Zwecke beobachtete ich die Amplituden, welche die Schwingungen einer Reihe von acht harmonischen Stimmgabeln unter dem Einflusse einer Gabel für ihren Grundton c ($U\ell_2 = 256$ v.s.), von 15 mm Zinkendicke, erlangten, und fand, dass die Schwingungen von \bar{c} ungefähr ein Viertel der Schwingungsweite der Gabel c erreichten, bei jeder nächst höhern Gabel dann aber diese Schwingungsweite sich etwa um die Hälfte verringerte. Dieselben Gabeln, von gleichstarken Unisonogabeln erregt, erreichten immer etwa dieselbe Schwingungsweite wie diese letzteren, jedoch muss man darum nicht annehmen, dass eine erregte Gabel im allgemeinen immer die Schwingungsweite der erregenden erlangen kann, denn bei zwei Gabeln c , von 15 mm Zinkendicke, erreichten die Schwingungen der erregten nur etwa die halbe Amplitude der erregenden, wogegen eine dieser selben Gabeln auf eine Gabel c , von nur 7 mm Zinkendicke wirkend, in dieser Schwingungen hervorrief, welche sogar etwas weiter als ihre eigenen waren.

Indem ich hiernach voraussetzte, dass die beobachteten Schwingungsweiten der durch die Gabel *c* erregten harmo-



Fig. I.

nischen Gabeln zu ihrer Erzeugung Unisonoschwingungen von etwa gleicher Amplitude erfordert haben würden, und mit den in solcher Weise bestimmten relativen Schwingungsweiten der harmonischen Töne und des Grundtones, die aus der Composition der Schwingungskurven acht harmonischer Töne entstehende Schwingungsform construirte, erhielt ich die Fig. I dargestellten Wellenformen, welche zeigen, dass die durch das Hinzutreten der ersten harmonischen Töne zum Grundtone erzeugte Zickzackfigur der Curve bei immer zahlreicher werdenden Obertönen immer mehr verschwindet, sodass sie zuletzt sich dem Auge als eine nur continuirlich auf- und absteigende, aber in ihren beiden Hälften unsymmetrische Wellenlinie darstellt. Diese Wellenform in der Grösse von 84 cm Länge construirt, wurde photographisch auf die Grösse der Fig. I reducirt. Vermittelst dieser construirte ich hierauf noch eine gleiche Wellenform von halber Schwingungsweite, welche also die Composition derselben, jedoch halb so starken Töne darstellte, und ferner noch eine andere von gleicher Länge und Höhe, bei welcher jedoch der Wellengipfel nur halb so weit von dem Gipfel der einfachen Sinuscurve abstand, als bei den vorigen, sodass sie als nahezu aus einem gleichstarken Grundtone und etwa um die Hälfte schwächeren harmonischen Tönen entstanden, betrachtet werden konnte. Vier aus je einer dieser Wellenformen und einer einfachen Sinuscurve gebildeten Wellenlinien wurden hierauf bis zur Grösse der von der Gabel c selbst geschriebenen und Fig. II, 5 dargestellten Schwingungen verkleinert, wie Fig. II, 1—4 zeigt. Die Schwingungen Fig. II, 6, waren von derselben Gabel bei langsamerer Rotationsgeschwindigkeit des Cylinders geschrieben. — Da der auf der Gabel c befestigte flache Schreibstiel in der Richtung der Schwingungen keine Biegung zuliess, so können die Wellenlinien Fig. II, 5 u. 6 als genau die Schwingungsform der Gabel darstellend angenommen werden, und wie man sieht, ist die Uebereinstimmung derselben mit der Wellenform des absolut einfachen Tones, Fig. II, 4, weit grösser als mit den Wellenformen der von harmonischen Tönen begleiteten Grundtöne Fig. II, 1—3, obgleich in Fig. II, 3 die Inten-

sität der Obertöne im Verhältniss zu ihrem Grundtone schon beträchtlich schwächer angenommen worden ist, als dieses nach den erwähnten Experimenten hätte geschehen müssen. Dieses Resultat spricht also nicht dafür, dass die Schwingungen einer ohne Theiltöne vibrirenden starken Stimmgabel so sehr von der Pendelbewegung abweichen sollten, um als



Fig. II.

zusammengesetzt aus einer Reihe harmonischer Pendelbewegungen angesehen werden zu können, deren Amplitude genügend gross wäre, das Mitschwingen der harmonischen Stimmgabeln zu bewirken; noch weniger haltbar ist aber die Ansicht, welche Preyer ausgesprochen hat, und nach welcher die Stimmgabel eine Bewegung ausführen soll, bei der eine Anzahl gleichzeitig bestehender Unterabtheilungen die Reihe der harmonischen Töne erzeugen. Preyer¹⁾ sagt nämlich: „Ich stelle mir vor, dass der gebogene Stab aus vielen Stahlstäben besteht, von denen einige mit zwei, andere mit mehr Schwingungsknoten zu gleicher Zeit schwingen“; diese Ansicht ist aber nicht nur an und für sich allen durch experimentelle Untersuchungen gefundenen Resultaten entgegen, da alle Punkte auf der Oberfläche einer schwingenden Gabelzinke unter dem Vibrationsmikroskop immer genau die gleiche Bewegung zeigen, sondern sie würde auch nicht einmal, selbst wenn sie richtig wäre, die Bildung eines Klanges mit harmonischen Obertönen erklären können, denn die Theiltöne

1) Preyer, Sammlung physiologischer Abb. Heft 4, p. 20.

eines gebogenen Stabes bilden keine harmonische Reihe, und folglich könnte auch eine Anzahl gleich langer und gleich dicker, gleich gebogener Stäbe keinen Zusammenklang harmonischer Töne hervorbringen, selbst wenn sie alle mit verschiedener Knotenzahl vibrirten.

Einen fernen Versuch, das Mittönen der Obertöne aus einem andern Grunde als der directen Einwirkung ihres Grundtones abzuleiten, hat Bosanquet gemacht, indem er zwar bei der Stimmgabel selbst einfache Pendelschwingungen voraussetzt, aber annimmt, dass die Luft dieselben nicht fortpflanzen könne, ohne sie umzuwandeln.

Um zu sehen, ob sich eine solche Umwandlung der Schwingungsbewegung der Gabel durch die Luft vielleicht direct nachweisen liesse, untersuchte ich eine Reihe Zeichnungen, auf denen eine Stimmgabel \bar{c} , während sie auf einem Resonanzkasten befestigt war und vor die Öffnung des Phonautographen-Paraboloids gehalten wurde, vermittelst des auf der Membran befestigten Stieles ihre Schwingungen neben den direct von einer gleichen Gabel \bar{c} geschriebenen Schwingungen verzeichnet hatte, ich konnte jedoch keinen Unterschied zwischen beiden Schwingungsformen wahrnehmen. Auch erhielt ich gleiche Flammenbilder mit einer manometrischen Kapsel, wenn vor ihrer Membran die Stimmgabel frei vibrirte, oder wenn eine Zinke derselben durch ein zwischengeschobenes Stückchen Gummi mit dieser Membran in fester Verbindung stand, und somit ihre Bewegung direct auf diese übertragen wurde. — Natürlich musste aber in diesem letzten Falle die Schwingung der Gabel genügend abgeschwächt werden, um Flammenbilder von nicht grösserer Höhe hervorzurufen, als durch die frei schwingende Gabel erzeugt wurden.

Es könnte nun allerdings der Unterschied zwischen der ursprünglichen und der umgewandelten Schwingungsbewegung zu gering sein, um bei diesen beiden Beobachtungsarten bemerkbar zu werden, doch ist ferner zu bemerken, dass die Erscheinung des Mitschwingens harmonischer Töne durchaus nicht an die Uebertragung der Schwingungen des Grundtones durch die Luft gebunden ist, wie folgende Experimente zeigen.

Ich verband durch einen äusserst dünnen Faden von etwa 1 Meter Länge eine Zinke der Grundgabel mit einer Zinke der harmonischen und spannte ihn durch Verschieben der Gabeln so, dass er beim Tönen der Gabel *c* mit einer Reihe scharf gezeichneter Knoten vibrirte, in welchem Falle die Form seiner Schwingungen zwischen je zwei Knoten nicht die geringste Difformation wahrnehmen liess, welche auf die Existenz von Obertönen hätte schliessen lassen können, die harmonischen Gabeln wurden dann bis zur fünften in Mitschwingung versetzt, der Faden mochte in der Richtung der Schwingungen beider Gabeln oder senkrecht zu denselben gespannt sein, nur war bei letzterer Disposition die Erregung etwas schwächer. — Da der Ton der Gabel *c* durch das Gewicht und die Spannung des Fadens nur um weniger als ein Dreissigstel einer einfachen Schwingung geändert wurde, so lässt sich wohl kaum annehmen, dass er eine merkliche Aenderung in der Schwingungsform derselben hervorrief.¹⁾

Vibrirte der Faden nicht mit absolut scharf gezeichneten Knoten, so kamen die harmonischen Töne zu ausserordentlich viel stärkerem Tönen, der achte wurde noch mit Leichtigkeit erregt, und die Schwingungen des vierten waren so laut, als hätte man die Gabel direct mit dem Bogen angestrichen. Es entstanden in diesem Falle offenbar in dem Faden complicirte Schwingungsbewegungen, in denen die

1) Bekanntlich hat Hr. Prof. Alfr. M. Mayer (Amer. Journ. of Science and Arts. 8. Aug. 1874) eine solche Verbindung durch Fäden zwischen einer Reihe harmonischer Stimmgabeln und einer unter dem Einflusse einer Zungenpfeife schwingenden Membran hergestellt, um die zusammengesetzte Schwingungsbewegung letzterer durch das Mitschwingen der Gabel in ihre einfachen Elemente zu zerlegen. Wenn aber auch bei diesem Experimente natürlich die in der Bewegung der Membran schon enthaltenen Obertöne stärker auf die Gabeln wirken mussten, als wenn nur der Grundton existirt hätte, so zeigen doch die eben angeführten Versuche mit der Stimmgabel *c* ($U\ell_2$), dass auch diese letztere allein schon hinreichen würde, die Gabeln zu erregen, und man daher leicht zu irrtümlichen Annahmen verleitet werden könnte, wenn man vermittelst dieser Methode die complicirte Schwingungsbewegung eines vibrirenden Körpers analysiren wollte.

Schwingungsperioden der zu erregenden Gabeln enthalten waren, und welche wohl einer genauern Untersuchung werth sein dürften, die mich jedoch im Augenblick zu weit von meinem Gegenstande abführen würde.

Liess ich die Stimmgabeln nur durch ihre Stiele und einen festen Körper auf einander einwirken, indem ich sie entweder auf verschiedenen Seiten des Kastens oder eines Brettes befestigte, so konnte ich das Mittönen nur bis zum dritten harmonischen Tone beobachten, wohl weil die Amplitude der Schwingungen der Stiele weit geringer sind als die der Zinken an ihren Enden.

Ich habe ferner auch die Wirkung einer Stimmgabel auf Gabeln ihrer harmonischen Oberreihe bei der telephonischen Uebertragung untersucht. Jede der Gabeln war dabei mit der Fläche einer ihrer Zinken dicht vor dem Magnete eines Bell'schen Telephons befestigt. War die erregende Gabel c , so äusserte sich ihr Einfluss deutlich bis zum vierten Tone der harmonischen Reihe, \bar{c} ($U t_4$), und konnte selbst noch beim fünften, \bar{c} wahrgenommen werden, wo jedoch die Intensität des erregten Tones sich schon der äussersten Grenze der Hörbarkeit näherte. Benutzte ich als erregende Gabel \bar{c} ($U t_3$), so war ihr Einfluss nur bis zum dritten harmonischen Tone \bar{g} deutlich, und ausserordentlich schwach bis zum vierten, \bar{c} ($U t_5$) bemerkbar.

Wahrscheinlich könnte man in beiden Fällen noch höhere Gabeln erregen, wenn man jede zwischen zwei Telephone montirte und somit auf beide ihrer Zinken zugleich, statt nur auf eine, einwirkte.

Aus allen diesen Experimenten geht also hervor, dass die Schwingungen einer Stimmgabel, welche, so weit es die verschiedenen Beobachtungsmethoden zu erkennen gestatten, einfache Pendelbewegungen zu sein scheinen, immer Töne ihrer harmonischen Oberreihe erregen, die Uebertragung mag durch die Luft, durch feste Körper oder auch durch Telephone vermittelt werden, und man muss daher annehmen, dass entweder Pendelschwingungen wirklich im Stande sind, harmonische Schwingungen zu erregen oder, dass dieses Mittönen der Obertöne durch Unisonotöne von solch geringer

Intensität hervorgerufen wird, dass sie den Grundton begleiten können, ohne dass es möglich ist, vermittelst der Beobachtungsmethoden, über welche man disponirt, sie wahrzunehmen. Diese letzte Ansicht verliert jedoch dadurch sehr an Wahrscheinlichkeit, dass man nicht begreifen kann, wie Töne von solcher Schwäche, gerade wenn sie den Grundton begleiten, Wirkungen hervorbringen sollen, zu deren Erzeugung sonst Töne von durchaus nicht ganz geringer Intensität erforderlich sind.

Nach den Untersuchungen über das Verhalten tönender Schwingungen schien es mir interessant, auch noch zu prüfen, ob die Bewegung eines Pendels im Stande wäre, Schwingungen von harmonischer Periode hervorzubringen, und ich wählte dazu folgende Anordnung.

Die Pendelstange *T* Fig. III, welche als Linse eine fünf Kilog. schwere verstellbare Kugel trug, war an einem Winkelhaken angeschraubt, der sich um zwei Spitzen drehte und eine Klemme trug, in der eine Stahllamelle *L* befestigt werden konnte.

Die Anordnung war so getroffen, dass eine Linie durch beide Aufhängespitzen gelegt, und, um welche also als Centrum, das Pendel schwang, genau durch den Befestigungspunkt der Lamelle in der Klemme ging, sodass bei der Bewegung des Pendels die Lamelle hin- und hergeneigt wurde, während dieser ihr Befestigungspunkt in Ruhe blieb. Die Lamelle trug an ihrem freien Ende ein mit einem Schraubengewinde versehenes Stäbchen, auf dem Gewichte befestigt und verstellt werden konnten, um die gewünschte Schwingungsperiode herzustellen. Sie war so biegksam, dass sie allein schwingen konnte, ohne die geringste Bewegung in dem schweren Pendel hervorzurufen, welches bei allen Experimenten eine einfache Schwingung in der Secunde machte. Auf dem Winkelhaken war ausser der Klemme mit der Lamelle

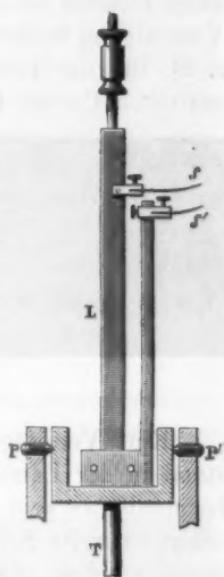


Fig. III.

noch ein steifes Stäbchen befestigt, welches einfach den Bewegungen des Pendels folgte. Die Lamelle wie das Stäbchen trugen Schreibstiele s und s' , welche auf einem Cylinder, der durch ein Uhrwerk in langsame, zur Genüge regelmässige Bewegung versetzt wurde, ihre Bewegungen verzeichneten.

Wurde das Pendel und die Lamelle zugleich in Schwingung versetzt, so entstand in letzterer natürlich die aus der Vereinigung beider Schwingungen gebildete Bewegung, welche z. B. für die Intervalle 1:2 und 1:3 die in Fig. IV dargestellten Curven lieferte.



Fig. IV.

Eine Vereinigung beider Schwingungsbewegungen entstand in der Lamelle auch immer, das Intervall mochte ein harmonisches sein oder nicht, wenn das Pendel allein, aber sofort in weite Schwingungen versetzt wurde, wie dieses dadurch geschah, dass man es durch einen Faden aus seiner Gleichgewichtslage zog und diesen dann, wenn die Lamelle zur vollständigen Ruhe gekommen war, durchbrannte. Fig. V zeigt die auf solche Weise erhaltenen Curven für die Intervalle 2:3, 1:2, 2:5, 1:3, 2:7, 1:4.

Ganz anders waren jedoch die Resultate, wenn das Pendel wieder allein, aber in der Weise in Bewegung gesetzt wurde, dass seine Schwingungen aus der Ruhe ganz allmählich von den kleinsten bis zu genügend grossen Amplituden übergingen, wie dieses dadurch erreicht wurde, dass ich in einiger Entfernung von der eisernen Pendelstange einen kleinen Electromagnet befestigte und durch denselben, vermittelst eines Secundenpendels in Verbindung mit einer einfachen Unterbrechungsvorrichtung, in jeder Secunde während einiger

Augenblicke einen Strom sendete. Hatte das Pendel unter dem Einflusse dieser kleinen periodischen Impulse nach

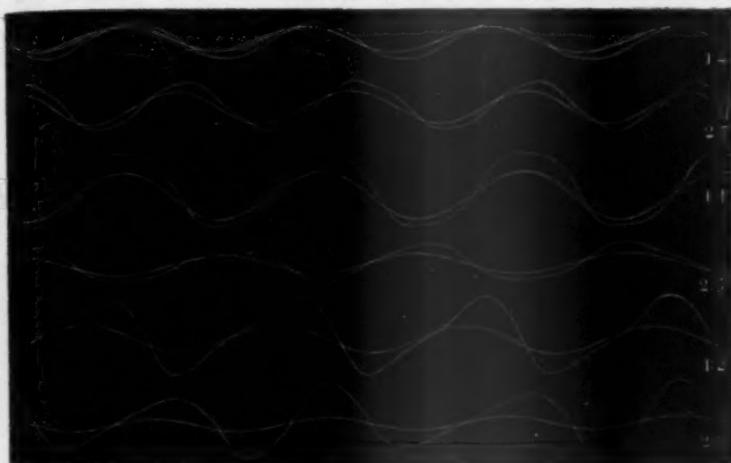


Fig. V.

einigen Minuten eine genügende Schwingungsweite erlangt, so wurde es erst noch einige Secunden ohne Einwirkung dieser Impulse sich selbst überlassen und dann die Auf-

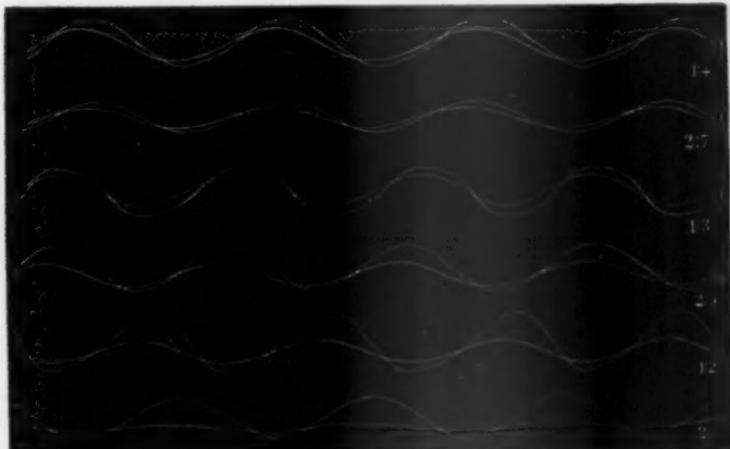


Fig. VI.

zeichnung seiner und der Lamelle Bewegungen vorgenommen. Es fand sich dann immer, dass bei den nicht harmonischen Verhältnissen 2:3, 2:5, 2:7, die Lamelle nur einfach den Schwingungen des Pendels gefolgt war, während bei den harmonischen Intervallen die Eigenschwingungen der Lamelle erregt worden waren, wie Fig. VI (p. 869) zeigt.

Um jeden Irrthum zu vermeiden, führte ich eine grosse Anzahl solcher Aufzeichnungen aus, welche jedoch alle vollständig übereinstimmende Resultate gaben; auch reichte der blosse Anblick der Lamelle schon hin, den Unterschied zwischen ihrer Bewegung bei harmonischen und bei unharmonischen Intervallen sofort wahrnehmen zu lassen. Vermittelst eines auf ihr angebrachten kleinen Spiegels könnte man durch Projection diesen Unterschied im grossen zur Anschauung bringen.

Bei den Originalzeichnungen der Figuren IV, V, VI trug die Länge der Curve jeder Doppelschwingung des Pendels ungefähr 14 Centimeter. Diese Originalzeichnungen wurden photographisch reducirt und dann gestochen. Da die Schreibstiele der Lamelle und des steifen Stäbchens in einiger Entfernung untereinander befestigt waren, wie man Fig. VI, 2:5, 1:3, 2:7, 1:4, aus ihren Aufzeichnungen auf dem noch nicht in Bewegung gesetzten Cylinder ersehen kann, so sind die beiden von ihnen gezeichneten Wellenlinien etwas gegen einander verschoben. Die Figuren V und VI zeigen bei den engeren Intervallen immer eine im Verhältniss zu den Pendelschwingungen grössere Schwingungsweite der Lamelle, weil mit Ausnahme des Intervalles 1:4, bei allen anderen dieselbe Lamelle angewendet wurde, und diese also an ihrem Ende ein um so grösseres Gewicht trug, als sie tiefer gestimmt war, je grösser aber das Gewicht, bei gleicher Dicke der Lamelle, um so mehr bog sie sich auch, wenn sie geneigt wurde.

Paris, September 1880.

X. Untersuchungen über das Dispersionsgesetz;
von Otto Hesse,

Lehrer an der Realschule (Institut Hofmann) zu St. Goarshausen a. Rh.
 (Inaugural-Dissertation.)

Die Theorie der Dispersion des Lichtes hat durch die Entdeckung der anomalen Dispersion eine wesentliche Umgestaltung erhalten. Die Dispersionstheorie beschränkte sich bis dahin auf durchsichtige Medien; von jetzt ab musste der Einfluss, welchen die Absorption auf die Lichterscheinung ausübt, mit in den Bereich der Betrachtung gezogen werden.

Viele und werthvolle Arbeiten haben zwar seit jener Zeit bereits Licht über die der Theorie zu Grunde liegenden Hypothesen verbreitet; aber, überzeugt davon, dass noch immer jede, wenn auch im Umfange beschränkte genauere Beantwortung einschlägiger Fragen einiges für den Ausbau der Theorie des Lichtes beitragen werde, unternahm es der Verfasser, die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen über die Absorption des Lichtes durch verschiedene Lösungen und Concentrationen einiger Anilinfarben anzustellen, um dann deren Resultate an einer der neuesten Dispersionstheorien zu prüfen und endlich aus derselben mehrere Schlüsse abzuleiten, welche letztere als richtig anzuerkennen, vollständig berechtigen dürften.

Die Arbeit wird in drei Theile zerfallen. Im ersten Theile versuche ich eine kurze Uebersicht zu geben, wie sich die Dispersionstheorie bis jetzt entwickelt hat; der zweite beschreibt die Methode der Untersuchungen und gibt ihre Resultate an. Der dritte Theil endlich ist einer Vergleichung der Beobachtungsresultate mit der Theorie gewidmet.

I.

1) Die Dispersionstheorie ist in der neuesten Zeit, nachdem dieselbe vor circa 20 Jahren von Leroux¹⁾ und Christiansen²⁾ entdeckt war, experimentell vorzugsweise von

1) Leroux, Compt. rend. **55.** p. 126. 1862; Pogg. Ann. **117.** p. 659. 1862.

2) Christiansen, Pogg. Ann. **141.** p. 479. 1870.

Kundt¹⁾, Melde²⁾, Vierordt³⁾ und Vogel bearbeitet worden. Die Resultate jener eingehenden und exacten Untersuchungen sind hinlänglich bekannt.

Theoretische Bearbeitung hat die Dispersionstheorie in der neuesten Zeit vorzüglich erfahren durch die Herren: Boussinesq⁴⁾, Sellmeyer⁵⁾, O. E. Meyer⁶⁾, Helmholtz⁷⁾, Lommel⁸⁾ und endlich in einer ganzen Reihe von Abhandlungen durch H. Ketteler.⁹⁾ Es handelt sich bekanntlich bei den Theorien der einzelnen Autoren lediglich um eine verschiedene Auffassung des Einflusses der mitschwingenden ponderablen Materie auf die Bewegung der Aethermoleküle, aus welchem Grunde denn auch die verschiedenen Arbeiten zu sehr verschiedenen Resultaten kommen.

Sellmeyer's Theorie führt für die Brechungsexponenten auf eine der Cauchy'schen ähnliche Reihe. Sie erklärt nicht nur die anomale Dispersion, sondern auch den Einfluss der Absorption auf dieselbe. Die Formeln verlieren indess ihre Gültigkeit, sobald die Schwingungsdauer des Aethers $\tau = \delta$, gleich der der Körpermoleküle, wird.

Helmholtz, sich an die Arbeiten Sellmeyer's anlehnd, erklärt die Absorption durch eine reibende Kraft, welche die mechanische Arbeit der Schwingungen aufhebt und die lebendige Kraft der Wellenbewegung in Wärme verwandelt. Seine Formeln sind indess der grossen Anzahl

1) Kundt, Pogg. Ann. **142**. p. 163. 1871; **143**. p. 259. 1871; **144**. p. 128. 1871; **145**. p. 67. 1872; Jubd. p. 615. 1874.

2) Melde, Pogg. Ann. **124**. p. 104. 1865; **126**. p. 218. 1865.

3) Vierordt, Chem. Ber. 1872. p. 34; Anwend. d. Spectralapparates in der quant. Analyse. Tübingen 1875.

4) Boussinesq, Journ. de Lionville. (2) **18**. p. 313. 1861.

5) Sellmeyer, Pogg. Ann. **143**. p. 272. 1871; **145**. p. 399. 1872; **157**. p. 386 u. 525. 1876.

6) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **145**. p. 80. 1872.

7) Helmholtz, Pogg. Ann. **154**. p. 582. 1875.

8) Lommel, Wied. Ann. **3**. p. 113, 251, 339. 1878.

9) Ketteler, Farbenzerstreuung d. Gase. Bonn 1865; Pogg. Ann. **140**. p. 466. 1870; Verh. d. nat. Ver. Jahrg. 32. F. 4. **2**; Jahrg. 33. F. 4. **2**; Pogg. Ann. Jubd. p. 166. 1874; **160**. p. 466. 1877; Wied. Ann. **1**. p. 206. 1877; **3**. p. 83 u. 284. 1878; **7**. p. 658. 1880; Carl, Rep. **16**. p. 335. 1880. Verh. d. nat. Ver. Jahrg. 36. F. 4. **6**. p. 23.

von Constanten wegen für numerische Rechnung sehr un-
bequem und infolge dessen zur Vergleichung mit der Er-
fahrung wenig geeignet.

Auch nach Lommel ist der Verlauf der Refractions-
curve insofern ein complicirter, als das Brechungsverhältniss
als Function der Wellenlänge nach einem Maximum in der
Nähe des Absorptionsstreifens für eine unendlich grosse
Wellenlänge unendlich gross wird. Dies dürfte im all-
gemeinen unwahrscheinlich und im besonderen für unendlich
dünne Gase gradezu unmöglich sein.

Die Resultate der Untersuchungen O. E. Meyer's con-
statiren, dass die rothe Farbe bei den anomal dispergiren-
den Medien im durchgelassenen Lichte die vorherrschende
sein müsste.

2) Die neueste Arbeit des Hrn. Prof. Ketteler end-
lich, welche den folgenden Untersuchungen zu Grunde liegt,
knüpft an dessen frühere Arbeiten, sowie an die Sell-
meyer's an und kommt für die brechende Kraft zu dem
Ausdrucke:

$$(I) \quad n^2 - i = \frac{D \cdot \lambda_{\mu}^2}{\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2 - i \delta \lambda}; \quad \text{worin ist:}$$

$$(1) \quad \delta = g \cdot \lambda_{\mu};$$

und g eine Reibungsconstante. In Gleichung (I) haben die
einzelnen Grössen folgende Bedeutung: a und b sind die
Charakteristik eines complexen Brechungsverhältnisses:

$$(2) \quad n = a + bi;$$

λ_{μ} ist die Wellenlänge der ungefähren Mitte des Absorp-
tionsstreifens, λ die Wellenlänge einer Farbe und D das
Maass der Wechselwirkung zwischen den Aether- und Kör-
pertheilchen, der „Dispersionscoefficient“. D und δ
sind von der Natur des absorbirenden Mediums abhängig.
Es wächst D annähernd der Concentration proportional,
 δ dagegen dürfte von ihr weniger beeinflusst werden.

Gleichung (I) repräsentirt das Dispersionsgesetz der
dioptrisch einfachen Mittel, d. h. derjenigen Mittel, welche
im sichtbaren Spectrum nur einen Absorptionsstreifen zeigen.
Ist das dispergirende Medium nicht dioptrisch einfach, son-

dern aus mehreren Molecularqualitäten zusammengesetzt, so wird Gleichung (I) zu:

$$(I_a) \quad n^2 - i = \sum \frac{D \cdot \lambda^2 \mu}{\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2 - i \delta \lambda};$$

Gleichung (Ia) zerfällt ohne weiteres durch Trennung des reellen Theils vom imaginären in die beiden Theilgleichungen:

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} 1) \quad a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{D \cdot \lambda^2 \mu (\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2)}{(\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}; \\ 2) \dots \quad 2ab = \sum \frac{D \cdot \lambda^2 \mu \delta \cdot \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}. \end{array} \right.$$

Von diesen begründet — wenigstens für kleine b — die erste Gleichung die Hauptigenschaften der Refractionscurve — a Function der Wellenlängen — die zweite die der Absorptionscurve — b Function der Wellenlängen.

Der experimentelle Nachweis der aus der Theorie abgeleiteten Beziehungen zwischen der Wellenlänge λ und dem Hauptextinctionscoefficienten b , wie dieselbe in Gleichung (II₂) ausgedrückt ist, wird die Aufgabe der folgenden Theile sein.

Die Umformung der Gleichung (II₂) zu bequemer numerischer Rechnung wird am Anfange des Theiles III vorgenommen.

II.

Ich lasse nun die Beschreibung der Beobachtungsmethode und die Resultate der Beobachtungen folgen. Dieselben erstrecken sich auf Versuche über die numerische Bestimmung der Absorption von Lösungen undurchsichtiger Körper in verschiedenen Lösungsmitteln und von verschiedener Concentration.

Nach einer Methode, wie sie ähnlich Wernike¹⁾ zur Bestimmung der Brechungsexponenten metallischer Körper anwandte, habe ich die Extinctionscoefficienten verschiedener Lösungen organischer Farbstoffe bestimmt.

1) Die leitenden Grundgedanken der Methode sind die folgenden:

1) Wernike, Pogg. Ann. 155. p. 17. 1874. Auszug aus den Monatsber. der k. Acad. d. Wiss. 17. Nov. 1874.

Das Licht eines leuchtenden Körpers habe die Intensität Eins. Durchstrahlt¹⁾ dieses eine absorbirende Schicht, deren Dicke ebenfalls die Einheit sei, so wird es abgeschwächt. Seine jetzige Intensität nennen wir $\frac{1}{n}$. Nach Durchstrahlung von d solchen Schichten ist dann die übrig bleibende Intensität des ursprünglichen Lichtes:

$$(1) \quad J = \frac{1}{n^d}; \quad \text{oder:}$$

$$(1a) \quad \log n = -\frac{\log J}{d};$$

Wir nennen nun zunächst nach Bunsen „Extinctionscoefficient“ den reciproken Werth $\frac{1}{d}$, wo d die Dicke der absorbirenden Schicht bezeichne, derjenigen Schichtendicke, nach deren Durchstrahlung das auffallende Licht auf 0,1 seiner Intensität abgeschwächt wird, und bezeichnen diese Grösse mit ε ; dann wird durch Substitution von 0,1 und ε in Gleichung (1) diese zu:

$$(1b) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0,1 = \frac{1}{n^{\varepsilon}}; \\ n^{\varepsilon} = \frac{1}{0,1}; \end{array} \right. \quad \text{woraus:} \\ \varepsilon = \log n; \quad \text{oder endlich:}$$

$$(I) \quad \varepsilon = -\frac{\log J}{d} \quad \text{wird.}$$

Wesentlich verschieden von dieser Grösse ε , welche die Physiker jetzt allgemein als Extinctionscoefficient bezeichnen, ist eine andere Grösse b , die man den „theoretischen“ oder besser „Cauchyschen“ Extinctionscoefficienten nennt. Nach den Bezeichnungen der Theorie nämlich ist die Intensität des durch die Dicke der Einheit einer absorbirenden Schicht durchgelassenen Lichtes:

$$(2) \quad \frac{1}{n} = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \cdot b};$$

wo ausser den bekannten Bezeichnungen π und ε , b eben dieser Extinctionscoefficient und λ die Wellenlängen eines Strahles im dispersionsfreien Raume sind.

1) H. W. Vogel, Pract. Spectralanalyse etc. p. 334. 1877.

Daraus wird:

$$(2a) \quad 2b = \frac{\lambda}{2\pi M} \log n;$$

oder mit Rücksicht auf Gleichung (1a) für die Dickenschicht: d :

$$(II) \quad 2b = -\frac{\lambda}{2\pi M} \cdot \frac{\log J}{d}.$$

Darin ist noch M der Modul der natürlichen Logarithmen: $\log e = 0,43429$; ε unterscheidet sich daher von b wesentlich dadurch, dass es von der Wellenlänge λ unabhängig ist.

Kommen wir nun wieder zurück auf die Beschreibung der Beobachtungsmethode.

Bringt man von zwei verschiedenen dicken, übrigens homogenen absorbirenden Schichten, auf deren Herstellung ich später kommen werde, die eine, deren Dicke δ_1 sei, vor die eine Oeffnung eines Vierordt'schen Doppelpaltes, dessen Breite entsprechend s_1 sei, so dringt von dem auf die Schicht fallenden Lichte in diese Oeffnung ein die Lichtmenge: $R \cdot s_1 \frac{1}{n\delta_1}$, wo R den Schwächungscoëffizienten der Refraction und n die oben erläuterte Grösse bedeuten. In die zweite Oeffnung, deren Breite s_2 sei, dringt, wenn vor ihr die zweite Schicht, deren Dicke δ_2 sei, steht, ein die Lichtmenge: $R \cdot s_2 \frac{1}{n\delta_2}$. Variirt man die Breite der einen Spaltöffnung, die der andern constant lassend, solange bis die Intensitäten beider Lichtstreifen gleich sind, so wird dadurch gemacht:

$$R \cdot s_1 \frac{1}{n\delta_1} = R \cdot s_2 \frac{1}{n\delta_2}; \quad \text{oder:}$$

$$(3) \quad \frac{s_1}{s_2} = \frac{1}{n(\delta_2 - \delta_1)}.$$

Es sei nun $s_1 < s_2$ und deshalb zufolge obiger Auseinandersetzung auch: $\delta_1 < \delta_2$; dann ist $(\delta_2 - \delta_1)$ eine positive Grösse, die ich d nenne. Dieses d ist die Dicke der zu untersuchenden absorbirenden Schicht. Wir erhalten:

$$(4) \quad \frac{s_1}{s_2} = \frac{1}{n d};$$

Aus Gleichung (1) und (4) folgt dann:

$$(5) \quad \frac{s_1}{s_2} = J; \quad \text{und daher:}$$

$$(III) \quad \varepsilon = \frac{\log \frac{s_2}{s_1}}{d};$$

Das heisst in Worten: Man erhält den Bunsen'schen Extinctionscoëfficienten, indem man die Zahlen, welche die zusammengehörigen Spaltbreiten des Vierordt'schen Doppel-spaltes feststellen, durcheinander, und zwar die grössere durch die kleinere dividirt und den Logarithmus dieses Quotienten durch die Zahl, welche die Dicke der absorbirenden Schicht ausdrückt, dividirt.

Der bereits oben erwähnte „Cauchy'sche“ Extinctions-coëfficient, den ich einer späteren Rechnung zu Grunde legte, bestimmt sich unter Zugrundelegung der Gleichungen (II) und (5) für die absorbirende Schicht d durch die beobach-teten Spaltbreiten s_1 und s_2 wie folgt. Es ist:

$$(IV) \quad 2b = \frac{\log \frac{s_2}{s_1}}{2\pi \cdot d \cdot M \frac{1}{\lambda}}.$$

2) Zu photometrischen Untersuchungen mit Farbstoffen, die starkes Absorptionsvermögen haben, ist, wenigstens für die grösseren Concentrationen, möglichst intensives Licht er-forderlich. Sonnenlicht wäre daher für mich das geeignetste gewesen. Die Einrichtungen in dem physikalischen La-boratorium gestatteten indess zu der Zeit, in der ich diese Untersuchungen anstellte, die Anwendung von Sonnenlicht nicht, und musste ich daher das Licht der Drummond'schen Kalklampe anwenden, da mir auch electrisches Licht nicht zur Verfügung stand.

Wenn auch erst nach längerer Uebung, gelang es mir doch im Laufe der Zeit, durch wiederholte Versuche grössere Differenzen in der Bestimmung der übrigbleibenden Lichtintensität fast vollständig auszugleichen, sowie auch durch zweckmässige Anordnung des Apparates die Intensität der Knallgasflamme sehr zu erhöhen.

Das Knallgaslicht passirte, bevor es verwendet wurde, zwei Linsen, von denen aus es die absorbirende Doppel-schicht durchstrahlte. Nach dem beleuchtete es gleichmässig

die ober- und unterhalb der Trennungslinie der beiden Spalt-hälften gelegenen Partien des Doppelpaltes und hatte dort noch eine sehr hohe Intensität. Die Entfernung der Lampe von dem Doppelpalte betrug, nachdem wiederholte Versuche diese als die zweckmässigste hatte erkennen lassen, 0,95 m.

Dieser Umstand trug nicht unerheblich dazu bei, dass die Einzelbestimmungen, selbst in den schwierigen Spectral-regionen der stärksten Absorption, möglichst exact wurden. Die auch jetzt noch unvermeidlichen Differenzen wurden durch zahlreiche Einzelbestimmungen, deren arithmetisches Mittel später genommen wurde, aus dem Endresultate eliminiert.

Als photometrischer Apparat diente mir ein bereits erwähnter Vierordt'scher Doppeltpalz, der an einem Hofmann'schen Spectralapparate mit einem Prismensysteme à vision directe an Stelle eines gewöhnlichen Spaltes angebracht war.

Die Breite jeder Spaltöffnung wurde mittelst einer Mikrometerschraube, deren Schraubenhöhe 0,20 mm betrug, regulirt und an deren hunderttheiliger Trommel bis auf 0,002 mm genau abgelesen. Im Ocularrohre diente ein Spalt¹⁾, dessen Breite nach Bedürfniss regulirt werden konnte, dazu fremdes Licht abzublenden. So konnte ich ganz bestimmte Regionen des Spectrums unabhängig von dem störenden Einflusse andern als des gerade gewünschten Liches der Beobachtung aussetzen.

Die Messung der Wellenlänge der ungefähren Mitte des Absorptionsstreifens geschah an einem Meyerstein'schen Spectralapparate, dessen Kreistheilung direct 6' angab und an dessen Mikrometer 2" abgelesen und 1" geschätzt werden konnte.

Die zur Untersuchung geeignete Doppelschicht endlich musste sehr sorgfältig hergestellt werden. Es kam darauf an, zwei verschiedenen dicke Gefässen so zusammenzusetzen, dass ihre Grenzebene als haarscharfe Linie die Trennungslinie der Doppeltpalzöffnungen bedeckte, und dass in beiden

1) Der Spalt, sowie die späteren Untersuchungsgefässchen, sind von dem Mechaniker des Laboratoriums, Hrn. Wirz, angefertigt.

Gefässen sich zu gleicher Zeit identische absorbirende Substanzen befinden konnten.

Dies wurde auf folgende Weise erreicht (s. Tafel VIII Figur 1 u. 2). Auf einer Spiegelglasplatte *A B C D* von circa 0,06 m Länge und 0,05 m Breite wurde ein fein polirter Messingrahmen *A' B' C' D'*, der ein an einer Seite offenes Viereck darstellte, und auf diesen eine der ersten homogene Spiegelglasplatte *B'' β γ C''* von seinem untern Ende bis in seine Mitte befestigt. Als Fortsetzung dieser zweiten Glasplatte waren auf beiden Seiten des Messingrahmens die zwei mit diesem dieselbe Dicke habenden Messingplatten *A'' α* und *D'' δ* gelegt, und auf diesen lag dann eine ebenfalls den obigen homogenen Spiegelglasplatte *A''' D''' δ α'* als Abschlag des Ganzen.

So entstand, von oben aus betrachtet, zwischen dem Messingrahmen und den beiden Messingplatten einerseits, und den drei Spiegelglasplatten andererseits ein Raum, der zur Aufnahme der Flüssigkeit geeignet war. Die oben erwähnte haarscharfe Trennungsebene der beiden verschieden dicken Schichten, welche die Trennungslinie der Spaltöffnungen des Doppelspaltes bedecken sollte, wurde dadurch hergestellt, dass die beiden kleineren Spiegelglasplatten *A'' α δ' D'''* und *B'' β γ C''* an den beiden zusammenstossenden Kanten $\alpha' \delta'$ und $\beta \gamma$ sehr fein senkrecht zu ihren Flächen abgeschliffen wurden. Dieselben bildeten dann, fest aneinander gelegt, jene Ebene $\alpha' \delta' \zeta \varepsilon$. Das ganze Gefäss wurde auf einem mittelst dreier Stellschrauben verstellbaren Tischchen durch den Fuss *K* so befestigt, dass man es durch Verstellen dieser Schrauben dahin bringen konnte, dass jene $\alpha' \delta' \zeta \varepsilon$ -Ebene in die Fortsetzung der Trennungsebene der Spaltöffnungen und in möglichster Nähe derselben zu liegen kam, und somit jene Ebene durch gehörige Verstellung des Ocularrohres stets genau an Stelle der Trennungslinie der beiden Spaltöffnungen als haarscharfe Trennungslinie der beiden ungleich dicken Flüssigkeitschichten gesehen wurde.

Die Vortheile dieser Anordnung bestehen darin, dass man zwei homogene, aber ungleich dicke Schichten absor-

birender Substanz so übereinander gebracht hat, dass man die unmittelbar ober- und unterhalb der Trennungslinie liegenden Theile derselben Flüssigkeit, also grade die, für welche allein das Auge eine feine Intensitätsempfindlichkeit besitzt, einer Untersuchung unterwerfen kann.

Bezüglich der Dickenverhältnisse der Schichten stellt Wernike die Regel auf, die Schichten sollten so dick sein, dass bei dreifacher Dicke nicht mehr merklich Licht durchgehe.

Der oben beschriebenen Gefässen besass ich zwei. Ich bezeichne dieselben für die Folge der Abkürzung wegen mit G_I und G_{II} . Die Dickendifferenz der beiden Schichten, also die Dicke der auf ihre absorbirende Kraft zu untersuchenden Flüssigkeitsschichten d_I und d_{II} , wurde mit einem feinen Sphärometer als Mittel aus wiederholten genauen Messungen bestimmt zu:

$$d_I = 2,14 \text{ mm}, \quad d_{II} = 0,91 \text{ mm}.$$

Ich wählte diese Dicken zu den Gefässen, weil nach den Resultaten der Voruntersuchungen in ihnen meine Concentrationen bei mittlerer Spaltbreite das auffallende Licht etwa auf 0,50 bis 0,20 seiner Intensität schwächten. Diese Schwächung aber gilt für die günstigste¹⁾ bei photometrischen Untersuchungen.

Die für das Resultat der Arbeit massgebenden Untersuchungen sind fast ausschliesslich mit G_{II} angestellt; unter ihnen ist nur die Gruppe I²⁾, Anilinblau in Wasser mit G_I untersucht. G_I wurde noch zu einer Reihe vergleichender Untersuchungen verwandt, von denen ich später noch reden werde.

3. Zu den experimentellen Untersuchungen wählte ich drei organische Farbstoffe: Anilinblau, Cyarin, Fuchsin. Von diesen haben die beiden ersten einen, der letzte zwei Absorptionsstreifen.

Anilinblau absorbirt in alkoholischen Lösungen orange und gelb sehr intensiv. In schwächeren Lösungen zeigt

1) H. W. Vogel, Practische Spectralanalyse etc. p. 352. 1878.

2) Diese Normallösung war so schwach, dass ich bequem das ganze Spectrum mit G_I messen konnte.

es einen starken Absorptionsstreifen, der ungefähr zwischen die Fraunhofer'schen Linien *C* und *E* fällt. In Wasser gelöst, zeigt Anilinblau besonders in schwächeren Concentrationen etwas andere Absorptionen. Dieselben erscheinen dann violett.

Das schön blaue Cyanin zeigt, in Alkohol gelöst, fast denselben Absorptionsstreifen wie Anilinblau in Alkohol gelöst. Die Absorption ist nur nach roth hin etwas weiter vorgeschoben und nimmt dann nach violett hin rascher ab.

Fuchsin hat zwei kräftige Absorptionsstreifen. Von diesen beginnt der erste kräftigere kurz nach der *C*-Linie und erstreckt sich bis zur *E*-Linie. Der schwächere beginnt etwa in der Mitte zwischen den Linien *E* und *F* und absorbiert im tiefen violett noch immer beträchtlich Licht. In concentrirteren Lösungen vereinigen sich beide Streifen, so dass sie wie ein einziger erscheinen und nur noch wenig rothes Licht durchgelassen wird.

Von Anilinblau wurden Lösungen in Wasser und Alkohol, von Cyanin und Fuchsin Lösungen nur in Alkohol bereitet. Ich habe von vornherein der Messung relativer Concentrationen den Vorzug gegeben, da der starken titirenden Kraft der Substanzen wegen die für mich brauchbare Lösung durch genaueres Abwägen einer bestimmten Menge Farbstoff und deren Lösung in einem bestimmten Volumen Flüssigkeit nur schwierig herzustellen gewesen wäre.

Von jedem Farbstoffe wurde eine Normallösung hergestellt. Als solche bezeichne ich eine Concentration, die so stark war, dass sie im Bereiche der stärksten Absorption bei mittleren Spaltöffnungen noch einigermassen sicher photometrische Bestimmungen zuliess. Aus solchen Normallösungen entstanden schwächere Concentrationen, indem sie in bestimmten Verhältnissen mit ebenfalls bestimmten Quantitäten des Lösungsmittels gemischt wurden. So präparierte ich von jeder der vier Lösungen fünf aufeinander folgende Concentrationen, die sich zu den Normallösungen *N* als Einheit verhalten wie:

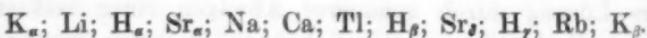
$$0,2\ N, \quad 0,4\ N, \quad 0,6\ N, \quad 0,8\ N, \quad 1,0\ N.$$

Ich bezeichne dieselben in den folgenden Tabellen abkürzungswise mit L_I bis L_V , wo die Normallösung selbst L_V ist.

Jede dieser Lösungen wurde in dem oben beschriebenen Gefässchen in gehöriger Weise vor den Apparat gebracht und jedes einzelne mal das ganze Spectrum durch seitliche Verschiebung des Ocularrohres vor dem Auge vorüber geführt. Auf diese Weise wurden an bestimmten, für die Substanz charakteristischen Stellen des Spectrums die Messungen ausgeführt. Zur Fixirung der Spectralregionen diente eine an dem Apparate in einer seitlichen Röhre angebrachte Scala mit 300 Theilstrichen.

Zu den späteren Rechnungen sind indess die Scalentheile des Apparates nicht anwendbar. Sie mussten in die ihnen entsprechenden Wellenlängen umgerechnet werden.

Es geschah dies durch graphische Interpolation in folgender Weise. Ich bestimmte sehr genau die Lage der charakteristischen Linien einiger homogenen Flammen, bezogen auf ihre Lage zu den Scalentheilen des Apparates, indem ich die gelbe Natriumlinie mit dem Theilstriche 50 der Scala coincidiren liess. Die benutzten Linien waren die folgenden:



Die der Lage dieser homogenen Strahlen entsprechenden Scalentheile trug ich dann als Abscissen, die ihnen zukommenden Wellenlängen¹⁾ als Ordinaten auf Coordinatenpapier auf und construirte die Wellenlängencurve der Scala des Apparates. Mit Hülfe dieser Interpolationscurve konnte dann die Wellenlänge für jeden Scalentheil bestimmt werden, sobald vor jeder Untersuchungsreihe der Theilstrich 50 mit der Natriumlinie, deren Wellenlänge $\lambda = 0,000\,5890$ mm ist, zur Coincidenz gebracht war.

Zu Tabelle I (p. 883) sind die Scalentheile des Apparates, welche den Untersuchungen zu Grunde liegen, mit den ihnen

1) Die Zahlen für die Wellenlängen der homogenen Flammen sind den Angaben von Sieben, Doctordissertation, Bonn 1879, p. 26, entnommen.

entsprechenden Wellenlängen aufgeführt. Die Wellenlängen sind in Zehntausendel Millimeter ausgedrückt.

Die Wellenlänge der ungefährten Mitte des Absorptionsstreifens für jede Lösung und Concentration wurde, nachdem der Ablenkungswinkel an einem Meyerstein'schen Spectralapparate bestimmt war, berechnet nach der Formel:

$$s \cdot \lambda_{\mu} = l \cdot \sin \delta_{\mu};$$

wo s die Ordnungszahl der Seitenspectra, l den Abstand je zweier Gitterstriche eines Nobert'schen Gitters bedeuten. Da nur ein Seitenspectrum verwandt wurde, so war $s = 1$. l ist nach den Messungen Sieben's = 0,011 302 mm.

Da die Temperaturänderung bei photometrischen Messungen von grossem Einflusse ist, so wurde nach Möglichkeit die Temperatur des kleinen Beobachtungsraumes constant erhalten. Dieselbe betrug durchschnittlich 18° — 20° Celsius.

4) Es folgen nun die Resultate der ersten Untersuchungsreihen. Die erste Tabelle stellt die p. 881 erwähnten Scalentheile des Hofmann'schen Apparates mit den ihnen entsprechenden Wellenlängen zusammen. Die folgenden vier Tabellen enthalten für die je fünf Lösungen vom Anilinblau in Wasser, Anilinblau in Alkohol, Cyanin in Alkohol und Fuchsin in Alkohol die übrig bleibenden Lichtintensitäten $\frac{I_2}{I_1} = q$ und die daraus abgeleiteten Extinctionscoefficienten ϵ , welche nach Gleichung III (p. 877) berechnet sind, ihren entsprechenden Scalentheilen S und Wellenlängen λ gegenübergestellt, und endlich die bekannten Grössen δ_{μ} und λ_{μ} . Die Extinctionscoefficienten ϵ sind nur auf drei Decimalstellen berechnet worden.

Tab. I. Wellenlängen der Scalentheile.

$S:$	10	20	30	40	50	60	80	90
$\lambda:$	6,8475	6,5695	6,3066	6,0775	5,8890	5,7066	5,4233	5,3066
$S:$	100	120	130	140	150	160	180	200
$\lambda:$	5,1844	4,9784	4,8875	4,7965	4,7225	4,6428	4,5225	4,3980

Tab. II. I. Gruppe: Anilinblau in Wasser.¹⁾

S	λ	L_I		L_{II}		L_{III}		L_{IV}		L_V		S	λ
		q	s	q	s	q	s	q	s	q	s		
10	6,847	1,380	0,065	1,409	0,069	1,421	0,071	1,426	0,072	1,443	0,07	10	6,84
30	6,306	1,841	0,124	2,173	0,157	2,470	0,184	2,928	0,218	3,008	0,22	30	6,30
40	6,077	—	—	3,095	0,229	3,992	0,261	—	—	—	—	40	6,07
50	5,889	3,404	0,249	4,119	0,287	5,372	0,333	6,137	0,368	7,416	0,40	60	5,70
60	5,706	6,254	0,372	8,037	0,422	9,979	0,467	13,313	0,525	16,309	0,56	70	5,50
80	5,423	4,773	0,317	6,522	0,381	7,786	0,417	10,578	0,479	12,541	0,51	90	4,97
100	5,184	1,890	0,129	2,686	0,201	3,487	0,254	4,648	0,312	6,798	0,38	100	4,79
140	4,796	1,493	0,081	1,659	0,103	1,902	0,131	2,214	0,161	2,433	0,18	160	4,62
160	4,642	1,433	0,073	1,519	0,085	1,762	0,115	1,896	0,130	2,143	0,15	180	4,52

$$\delta_\mu = 2^{\circ} 51' 15'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 50' 57'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 50' 39'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 50' 22'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 50' 1''$$

$$\lambda_\mu = 5,6277 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,6171 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,6080 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,5988 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,5873 \text{ mm}$$

Tab. III. II. Gruppe: Anilinblau in Alkohol.

S	λ	L_I		L_{II}		L_{III}		L_{IV}		L_V		S	λ
		q	s	q	s	q	s	q	s	q	s		
20	6,569	1,129	0,058	1,217	0,094	1,319	0,132	1,420	0,167	1,465	0,18	20	6,569
30	6,306	1,286	0,117	1,601	0,224	1,782	0,276	2,002	0,331	2,289	0,39	30	6,306
40	6,077	1,706	0,255	2,266	0,390	2,478	0,433	2,744	0,482	3,431	0,58	40	6,077
50	5,889	2,550	0,447	3,095	0,539	3,824	0,640	4,695	0,738	5,803	0,88	50	5,889
60	5,706	2,700	0,463	3,299	0,568	4,207	0,686	5,361	0,801	6,821	0,91	60	5,706
80	5,423	1,666	0,244	2,214	0,378	2,876	0,504	3,639	0,617	4,727	0,74	80	5,423
100	5,184	1,247	0,105	1,582	0,219	1,866	0,298	2,256	0,388	2,895	0,50	100	5,184
140	4,887	1,173	0,076	1,261	0,111	1,379	0,154	1,550	0,209	1,805	0,29	140	4,887
160	4,642	1,120	0,054	1,142	0,063	1,171	0,075	1,229	0,099	1,381	0,13	160	4,642

$$\delta_\mu = 2^{\circ} 56' 7'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 55' 35'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 54' 55'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 54' 3'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 53' 4''$$

$$\lambda_\mu = 5,7876 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,7714 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,7481 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,7196 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,7069 \text{ mm}$$

Tab. IV. III. Gruppe: Cyanin in Alkohol.

S	λ	L_I		L_{II}		L_{III}		L_{IV}		L_V		S	λ
		q	s	q	s	q	s	q	s	q	s		
20	569	1,498	0,193	1,598	0,224	1,737	0,263	1,868	0,298	2,018	0,3	20	569
30	6,306	2,379	0,414	2,718	0,477	2,935	0,514	3,432	0,588	3,755	0,6	30	6,306
40	6,077	6,720	0,909	7,598	0,968	8,395	1,015	9,242	1,061	10,104	1,1	40	6,077
50	5,889	7,283	0,948	8,752	1,035	9,073	1,077	10,534	1,149	18,649	1,2	50	5,889
60	5,706	4,341	0,701	5,620	0,824	6,719	0,909	9,107	1,034	11,300	1,1	60	5,706
80	5,423	1,839	0,291	2,278	0,393	2,782	0,488	3,544	0,604	4,477	0,71	80	5,423
100	5,184	1,219	0,095	1,461	0,181	1,810	0,283	2,215	0,379	2,592	0,45	100	5,184
140	4,796	1,113	0,051	1,223	0,096	1,342	0,141	1,469	0,184	1,598	0,2	140	4,796
160	4,642	1,088	0,040	1,185	0,081	1,267	0,113	1,411	0,164	1,500	0,19	160	4,642

$$\delta_\mu = 3^{\circ} 1' 57'' \quad \delta_\mu = 3^{\circ} 1' 37'' \quad \delta_\mu = 3^{\circ} 0' 55'' \quad \delta_\mu = 3^{\circ} 0' 16'' \quad \delta_\mu = 2^{\circ} 59' 1''$$

$$\lambda_\mu = 5,9790 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,9680 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,9341 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,9130 \text{ mm} \quad \lambda_\mu = 5,8910 \text{ mm}$$

1) Gruppe I wurde mit G_I untersucht. Siehe darüber p. 880.

Tab. V.

IV. Gruppe: Fuchsin in Alkohol.

L_V	λ	L_I		L_{II}		L_{III}		L_{IV}		L_V		
		q	ϵ									
443	0,07	10,6847	1,001	0,002	1,009	0,004	1,096	0,044	1,210	0,091	1,459	0,180
008	0,23	30,6306	1,263	0,112	1,667	0,244	2,598	0,456	3,254	0,601	6,688	0,907
-	40,6077	1,670	0,245	2,728	0,476	4,610	0,707	6,066	0,891	13,283	1,245	
416	0,40	60,5,706	1,433	0,172	1,992	0,329	3,292	0,569	3,664	0,619	6,333	0,881
309	0,56	90,5,306	1,291	0,122	1,702	0,254	2,732	0,479	3,297	0,569	4,465	0,714
541	0,51	20,4,978	1,212	0,092	1,995	0,329	3,237	0,561	4,049	0,667	5,186	0,784
798	0,28	40,4,796	1,376	0,152	1,943	0,317	3,063	0,534	3,437	0,589	4,174	0,682
433	0,18	60,4,624	1,345	0,141	1,686	0,249	2,705	0,475	2,960	0,518	3,384	0,582
143	0,15	80,4,522	1,295	0,123	1,525	0,201	2,337	0,405	2,599	0,456	2,916	0,511
$= 2^{\circ} 50' 1''$		$\delta_\mu = 3^{\circ} 1' 42''$		$\delta_\mu = 3^{\circ} 1' 12''$		$\delta_\mu = 3^{\circ} 0' 59''$		$\delta_\mu = 2^{\circ} 50' 27''$		$\delta_\mu = 2^{\circ} 58' 38''$		
$= 5,5873$		$\lambda_\mu = 5,9705 \text{ mm}$		$\lambda_\mu = 5,9544 \text{ mm}$		$\lambda_\mu = 5,9473 \text{ mm}$		$\lambda_\mu = 5,8964 \text{ mm}$		$\lambda_\mu = 5,8895 \text{ mm}$		

5) Bevor ich weiter gehe, scheint es zweckmässig, die Genauigkeit der Beobachtungen durch Feststellung der Grösse der Beobachtungsfehler zu bestimmen.

Ich erwähnte bereits, dass Sonnenlicht für meine Untersuchungen das geeignete gewesen wäre, und zwar nicht sowohl seiner ungleich grössern Intensität, als besonders seines gleichmässigen Leuchtens wegen. Das ungleichmässige Leuchten des Knallgaslichtes verursacht durch den am Tage unregelmässig auf das Leuchtgas ausgeübten Druck oft Fehler, die es unmöglich machen, ganze Beobachtungsreihen zu verwerten. Das Auge ist eben nicht fähig, bei dem fortwährend sich ändernden Accomodiren noch mit Sicherheit Intensitätsunterschiede wahrzunehmen.

Sehen wir weiter von den im allgemeinen geringen Temperaturdifferenzen im Beobachtungsraume ab, so darf doch ein Umstand nicht übersehen werden, der Fehler in den einzelnen Beobachtungsreihen hervorrief. Es ist dies — natürlich nur bei den alkoholischen Lösungen — die starke Verdunstung, wodurch die Concentrationen nicht constant bleiben. Zum grossen Theile trug wohl hierzu noch die Hitze einer Gasflamme bei, welche der Beleuchtung der Spalttrommel wegen unmittelbar über den die Flüssigkeit bergenden Gefässchen brennen musste. Die aus diesem Umstände erklärbaren Ungenauigkeiten mancher Beobachtungsreihen zeigten sich oft schon in der ersten Decimalstelle

des Extinctionscoëfficienten. Später änderte ich diese Einrichtung ab.¹⁾

Fast ebenso nachtheilig für die Untersuchungen war die trotz vorsichtigster Behandlung des Apparates leichte Verschiebbarkeit der Scala. Die Resultate der einzelnen Beobachtungsreihen können selbstverständlich nur dann gut untereinander übereinstimmen, wenn bei jeder neuen Beobachtungsreihe dieselben Spectralpartien gemessen werden, die früher gemessen waren, d. h. wenn stets Theilstrich 50 der Wellenlänge der *D*-Linie: $\lambda = 0,000\,588\,90$ mm entspricht, was aber, wie eben erwähnt, bei grösster Vorsicht nicht zu erreichen war. Die Werthe der Extinctionscoëfficienten gehören demnach nicht genau zu den ihnen beigelegten Wellenlängen, sondern gelten nur für deren Umgebung. Dies hat besondere Bedeutung für die Beurtheilung der Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung in Theil III.

Der Haupteinfluss auf die weniger genaue Uebereinstimmung zwischen den practisch erhaltenen und den correcten Werthen der Extinctionscoëfficienten hat aber unstreitig das Auge des Beobachters und endlich die unvermeidliche grosse Differenz der Spaltbreiten.

Das beobachtende Auge soll genau vor der Mitte der Ocularlinie sein, damit von beiden Spalthälften gleich viel übersehen werden kann, weil sonst die Helligkeiten der beiden Spectra ungleich geschätzt werden. Diese Forderung ist, zumal bei rasch auszuführenden Beobachtungen, nicht allzu leicht zu erfüllen. Weit nachtheiliger ist indess folgender Fehler, der durch nichts zu umgehen ist; es ist die durch die Ermattung des Auges bewirkte mangelhafte Intensitätsempfindlichkeit desselben, die schon nach dem längern optischen Experimentiren eintritt, bei längerem Fixiren eines bestimmten Spectralbezirkes indess so stark werden kann, dass fast jede Unterscheidungsempfindlichkeit des Auges für Helligkeitsdifferenzen aufhört. Bei mir trat dieser Fehler nicht selten in hohem Maasse zum Vorschein.

1) Ich liess das Licht einer entfernten Lampe durch eine Linse auf die Trommeln fallen, wodurch die Gasflamme unnötig wurde.

Die Unterscheidungsempfindlichkeit meiner Augen ist, wie ich hier bemerken will, für die rothen und noch in weit höherem Maasse für die blauen Regionen des Spectrums gross, weit grösser, als für die mittleren Strahlen. Ich erzielte daher in den beiden äusseren Enden des Spectrums schon deshalb eine grössere Genauigkeit, als in den mittleren, in denen ja ausserdem noch die von mir verwendeten Farbstoffe ihre stärkste Absorptionskraft haben; schon aus letzterem Grunde lässt sich hier keine so grosse Genauigkeit der Bestimmung erzielen, wenigstens nicht bei dichteren Concentrationen.

Der Einfluss der Spaltbreiten¹⁾ endlich ist auf die Genauigkeit der Resultate ein sehr beträchtlicher. Die Helligkeit eines Spectrums — also ein Vortheil für das Experiment, aber 'nur theoretisch — ist proportional der Spaltbreite. Hat die Spaltbreite indess eine bestimmte — für jede Farbe eine andere — Grösse erreicht, so verliert das Auge die Fähigkeit, diese der Spaltbreite proportionale Intensität zu schätzen. Wenn ich nun auch im allgemeinen die durch Versuche festgestellten mittleren Spaltbreiten von 0,20 mm bis 0,40 mm nicht überschritt, so musste ich doch im speciellen, nämlich in den Partien der stärksten Absorption bei grossen Concentrationen, davon abweichen, wenn ich hier überhaupt noch Licht wahrnehmen wollte. Das aber trug denn auch zu fehlerhaften Bestimmungen in diesen Regionen bei.

Ueber die Beobachtungsfehler komme ich daher zu folgenden Resultaten:

Die Beobachtungsfehler wachsen bei derselben beobachteten Spectralregion im allgemeinen mit der Grösse der Concentration. Eine Ausnahme findet in der Partie des Absorptionsstreifens statt, hier lässt sich das stetige Wachsen der Fehler nicht übersehen. Die Fehler sind da, wie in keiner andern Partie, abhängig von secundären Umständen, der Intensität des Lichtes, dem gleichmässigen Leuchten des

1) Dies ist nicht zu verwechseln mit der oben erwähnten Spaltbreitendifferenz.

selben, der Constitution des Auges, der Temperatur, der Breite der Spaltöffnungen, der Breitendifferenz derselben etc.

Die Beobachtungsfehler sind durchweg — abgesehen von jenen Unregelmässigkeiten — nach dem rothen Ende des Spectrums hin beträchtlicher als nach dem violetten. Nennen wir das arithmetische Mittel aus den zahlreichen Einzelbestimmungen die correcte Grösse $\frac{s_2}{s_1} = q$, so sind in dem rothen und violetten Ende die practisch gefundenen Werthe des q von — 0,013 bis + 0,008 von der correcten abweichend; demnach müssten die Grössen ϵ der Tabellen II bis V bis auf 3 bis 4 Einheiten der dritten Decimalstelle als richtig zu bezeichnen sein.

6) Die meisten Resultate der bis jetzt aufgeführten Untersuchungen haben dennoch, wie die spätere Rechnung (Theil III) auswies, leider nicht die Genauigkeit, die in Anbetracht der Exactheit der Untersuchungen zu erhoffen war. Die Differenzen zwischen den aus den theoretischen Formeln berechneten und den aus den Beobachtungen abgeleiteten Extinctionscoëfficienten lassen zwar, wie man später sehen wird, an Kleinheit, zumal in den vom Absorptionsstreifen entfernten Spectralregionen, nichts zu wünschen übrig, wenn sie auch in den Regionen stärkster Absorption, wie sich erwarten liess, beträchtlicher wurden. Die Extinctionscoëfficienten der aufgeführten Tabellen erfüllen indess gewisse Bedingungen nicht mit der erwünschten Exactheit.

Aus Vierordt's und Kundt's Untersuchungen folgt das — allerdings nur empirische — Gesetz, dass die Extinctionscoëfficienten im allgemeinen proportional der Concentration wachsen sollen. Es soll also, wenn die Constante A den Absorptionscoëfficienten, C das Concentrationsverhältniss und, wie seither, ϵ den Extinctionscoëfficienten bezeichnen, im allgemeinen zwischen diesen drei Grössen die Relation bestehen:

$$C = A \cdot \epsilon.$$

Diese Vierordt-Kundt'schen Erfahrungen werden durch meine bis jetzt aufgeführten Untersuchungen in der wünschenswerthen Strenge nicht bestätigt.

Jene und andere Fehler, auf deren Kritik ich bei der

Vergleichung der Rechnung mit der Beobachtung näher eingehen werde, mussten ihren Grund entweder in einer fehlerhaften zu Grunde liegenden Theorie, oder in einer mit constanten Beobachtungsfehlern behafteten Untersuchung haben. Um über diese Alternative zu entscheiden, benutzte ich die letzten Wochen der mir gegebenen Beobachtungsfrist zu einer neuen Reihe von Beobachtungen. Diese sollten nicht etwa durch weitere Ausdehnung der früheren Untersuchungen auf noch andere absorbirende Medien, sondern gerade durch grösstmögliche Beschränkung des Umfanges den Zweck haben, eine möglichst grosse Wiederholung der Einzelversuche zu erzielen und dadurch das Endresultat möglichst von Fehlern zu befreien. Die Resultate dieser Untersuchungsreihen sind dann auch derart, dass ich, sie als das Hauptresultat der vorliegenden Arbeit betrachtend, eingehender mittheile.

Zu grossem Nachtheile gereichte, wie ich glaube, den Resultaten der früheren Tabellen der Umstand, dass bei ihnen die Grösse λ_{μ} , die Wellenlänge der ungefähren Mitte des Absorptionsstreifens nur annähernd bestimmt war, indem bei Ausmessung des Ablenkungswinkels δ_{μ} das Fernrohr des Apparates einfach auf die nach dem Augenmaasse abgeschätzte Mitte des Absorptionsstreifens eingestellt war. Ich muss daher annehmen, dass in den erwähnten Tabellen diese in der theoretischen Formel — Gleich. (II) Theil I — so wichtige Grösse, die ja den Werth des Nenners hauptsächlich bestimmt, ungenau ist, dass sie z. B. speciell für die Lösung von Cyanin in Alkohol — Tab. IV p. 885 — zu gross ist. Der Grund zu dieser Behauptung ist der folgende: Der Beobachter ist bei einer solchen Einstellung sehr leicht geneigt, den Ablenkungswinkel δ_{μ} zu gross zu nehmen, d. h. das Fernrohr des Apparates mehr nach dem violetten Ende des Spectrums hin einzustellen. Die Absorption des Cyanins nimmt nach dem violetten Ende des Spectrums hin so langsam ab, dass ein präziser Abschluss des Absorptionsstreifens bei einem solchen summarischen Ueberblick schwer zu erkennen ist, und daher wird λ_{μ} leicht auf diese Weise grösser bestimmt, als der Wirklichkeit entspricht.

Es hatten sich ferner im Laufe der früheren Untersuchungen bedeutende Fehler¹⁾ an dem eigens zu diesen Untersuchungen hergestellten Doppelspalte gefunden, die zunächst von seinem Verfertiger selbst corrigirt werden mussten. Erst nachdem derselbe wieder exact functionirte, begann ich die neuen Untersuchungen, um hier sicher vor jenen Fehlern zu sein.

Ich stellte mit einer neuen Quantität Cyanin, in der früheren Weise durch Auflösung derselben in Alkohol eine Normallösung her. Nachdem sie sorgfältig filtrirt war, theilte ich sie in vier Theilconcentrationen, sodass dieselben, wenn die Normallösung $N = 1$ ist, waren:

$$L_I = 0,25 N; L_{II} = 0,50 N; L_{III} = 0,75 N; L_{IV} = 1,00 N.$$

Diese vier Concentrationen wurden in der früheren Weise nur in G_{II} vor den Spectralapparat gebracht und dann nach gehöriger Einstellung des Spectrums vor dem Auge vorübergeführt.

Hatte ich früher für circa 10 bis 12 Spectrallinien die Grösse $\frac{s_2}{s_1} = q$ bestimmt, so beschränkte ich mich jetzt auf nur 8, um für diese q mit um so grösserer Sorgfalt und Wiederholung bestimmen zu können. Besonders oft wurde q für die Linien 50 und 130 des Apparates, also für die Wellenlängen $\lambda_1 = 0,000\,588\,90$ mm und $\lambda_2 = 0,000\,488\,75$ mm bestimmt, da ich mich von vornherein entschlossen hatte, mit Hülfe dieser beiden Extinctionscoefficienten die Constanten ϑ und δ der Gleichung (I) pag. 898 zu berechnen. Es kam mir daher darauf an, jene beiden Zahlen nach Möglichkeit genau zu erhalten. Die Wellenlängen der ungefähren Mitte der Absorptionsstreifen, die Grössen λ_μ wurden diesmal mit grösster Genauigkeit mit Hülfe des Meyerstein'schen Spectralapparates bestimmt. Die Concentrationen

1) Die Schrauben der beiden Spalten versagten oft vollständig. So kam es, dass, wenn beide Scalentrommeln auf ihren Nullpunkt eingestellt waren, bei welchem Punkte kein Licht mehr durch die Spalte dringen durfte, diese nicht schlossen, wodurch natürlich das Verhältniss $\frac{s_2}{s_1} = q$ falsch wurde.

waren derart, dass auf die Grenzen der Absorptionsstreifen mit grosser Sicherheit eingestellt und die Ablenkungswinkel δ'_g und δ''_g der Grenzen der Absorptionsstreifen genau gemessen werden konnten. Aus δ'_g und δ''_g berechnete ich die Grenzwellenlängen λ'_g und λ''_g nach der bekannten Formel, und aus diesen wurde dann definitiv:

$$\lambda_\mu = \frac{\lambda'_g + \lambda''_g}{2}.$$

Ich erhielt so für λ_μ die in folgender Tabelle zusammengestellten Werthe:

Wellenlängen der ungefährten Mitte der Absorptionsstreifen für Cyanin und Alkohol.

Tab. VI.

<i>L</i>	δ'_g	δ''_g	λ'_g	λ''_g	λ_μ
<i>I</i>	3° 5' 54"	2° 47' 9"	6,1089	5,4931	5,8010
<i>II</i>	3 4 4	2 47 55	6,0501	5,5183	5,7842
<i>III</i>	3 2 43	2 48 33	6,0049	5,5391	5,7720
<i>IV</i>	2 55 39	2 54 58	5,7723	5,7499	5,7611

Bezüglich der Genauigkeit der jetzt folgenden Extinctionscoefficienten bemerkte ich noch, dass das arithmetische Mittel aus einer sehr grossen Anzahl von Einzelbeobachtungen, die correcte Grösse $\frac{s_2}{s_1} = q$, kaum noch unsicher sein kann. Die Einzelwerthe q , wichen von diesem correcten Werthe ab um $-0,020$ bis $+0,038$ als äusserste Differenzen. Die Extinctionscoefficienten sind demnach bis auf zwei Einheiten der dritten Decimale genau.

Der genauen Controle wegen wurden die Breiten des constanten Spaltes s_3 für dieselbe Spectralregion in gewissen für diese, sowie die Concentration geeigneten Grenzen variiert und dann wiederholt zu je diesen s_2 die entsprechenden s_1 bestimmt, von denen das arithmetische Mittel als correcte dem jedesmaligen s_2 zugehörige Zahl angesehen wurde. Der bessern Uebersicht halber führe ich eine solche Beobachtungsreihe an.

Eine Beobachtungsreihe für Cyanin in Alkohol.

Tab. VII.

 L_{II} .

S	s_2	arith. M. s_1	s_1^I	s_1^{II}	s_1^{III}	s_1^{IV}	s_1^V	s_1^VI	s_1^{VII}	s_1^{VIII}	s_1^IX	s_1^{X}
10	30	27,05	27,0	29,0	25,5	30,3	26,6	23,6	—	—	—	—
30	70	51,73	53,0	50,5	52,5	48,3	54,3	—	—	—	—	—
50	120	52,65	54,0	51,5	49,5	56,2	52,6	47,0	45,5	57,2	52,4	60,4
60	120	47,90	44,5	50,2	49,0	—	—	—	—	—	—	—
80	60	33,93	32,0	35,5	29,4	38,8	—	—	—	—	—	—
100	30	21,15	20,6	23,0	21,5	19,5	—	—	—	—	—	—
130	30	24,75	25,4	21,5	25,0	24,5	23,2	19,5	24,3	22,6	23,5	18,0
180	30	26,85	27,0	25,3	28,3	—	—	—	—	—	—	—

Für dieselbe Concentration wurden auf dieselbe Weise, wie soeben erläutert, für die Grösse $\frac{s_2}{s_1} = q$ die in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlen erhalten. Das arithmetische Mittel dieser q endlich ergab dann die correcte Grösse q , aus der die Extinctionscoëfficienten berechnet wurden.

Tabelle der einzelnen q für L_{II} .

Tab. VIII.

Cyanin in Alkohol.

L	q^I	q^{II}	q^{III}	q^{IV}	q^V	q^{VI}
10	1,105	1,109	1,106	1,112	—	—
30	1,850	1,855	1,840	1,847	—	—
50	2,280	2,279	2,270	2,269	2,272	2,276
60	2,511	2,505	2,510	2,502	—	—
80	1,780	1,777	1,769	1,778	—	—
100	1,398	1,386	1,388	1,396	—	—
130	1,289	1,212	1,211	1,210	1,215	1,214
180	1,115	1,117	1,119	1,113	—	—

In genau derselben Weise wurde q für L_I , L_{III} und L_{IV} bestimmt. Dies noch anzuführen, würde weitschweifig und zwecklos sein, da das angeführte die Methode genügend demonstriert.

Ich lasse nun die Resultate dieser Beobachtungen folgen. Die Extinctionscoëfficienten sind die Cauchy'schen und nach Gleichung (IV) p. 877 berechnet.

Tab. IX. V. Gruppe: Cyanin in Alkohol.

S	λ	L_I		L_{II}		L_{III}		L_{IV}	
		q	β	q	β	q	β	q	β
10	6,847	1,058	0,0673	1,108	0,1233	1,145	0,1621	1,195	0,2184
30	6,306	1,169	0,1723	1,349	0,3304	1,553	0,4855	1,730	0,6047
50	5,889	1,509	0,4241	1,274	0,8641	3,423	1,2675	4,970	1,6525
60	5,706	1,577	0,4549	2,507	0,9084	4,104	1,4094	—	—
80	5,423	1,306	0,2532	1,776	0,5450	2,429	0,8416	3,250	1,1174
100	5,184	1,803	0,1523	1,392	0,2997	1,659	0,4593	1,972	0,6155
130	4,887	1,101	0,0819	1,212	0,1644	1,331	0,2445	1,463	0,3252
180	4,522	1,055	0,0428	1,116	0,0864	1,191	0,1382	1,247	0,1749

Hierin sind die mit L_I bis L_{IV} , S , λ und q bezeichneten Zahlen aus den früheren Tabellen bekannt. Die mit β bezeichnete Rubrik enthält die aus q berechneten doppelten Werthe der Extinctionscoefficienten, also die Grössen 2b der eben erwähnten Gleichung.

Diese Extinctionscoefficienten bestätigen Vierordt's Behauptung vollkommen. Dieselben wachsen fast streng der Concentration proportional. Das Absorptionsverhältniss ist daher constant. Es ist also: $\frac{C}{\beta} = A$. Nur in den vom Absorptionsstreifen entfernten Enden des Spectrums ist $\frac{C}{\beta} > A$. Dies aber entspricht wiederum wohl Vierordt's Beobachtungen, nicht aber der Theorie, wie wir später erfahren werden.

In der folgenden Tabelle stelle ich diese Absorptionsverhältnisse für die vier Concentrationen zusammen. Die erste Rubrik A enthält das arithmetische Mittel, also das correcte A . Die mit A_I bis A_{IV} bezeichneten Reihen enthalten diese Grössen für die einzelnen Lösungen L_I bis L_{IV} .

Absorptionsverhältnisse

Tab. X. (siehe Taf. VIII Fig. 3).

S	A	A_I	A_{II}	A_{III}	A_{IV}
10	4,271	3,715	4,055	4,627	4,687
30	1,540	1,448	1,514	1,545	1,654
50	0,594	0,589	0,591	0,592	0,606
60	0,598	0,550	0,533	0,532	—
80	0,922	0,987	0,917	0,891	0,895
100	1,642	1,641	1,669	1,639	1,624
130	3,059	3,052	3,041	3,067	3,075
180	5,697	5,855	5,787	5,427	5,718

7) Ich erwähnte im Anfange dieses Theiles eine Reihe von vergleichenden Untersuchungen mit den beiden verschiedenen Dickenschichten des G_I und G_{II} . Jetzt komme ich in Kürze auf dieselbe zurück. Als ich bei den Untersuchungen im allgemeinen für dichtere Concentration G_{II} , für schwächere G_I benutzte, fiel es mir auf, dass bei einigen Concentrationen, bei denen ich G_I und G_{II} benutzt hatte, die mit G_I gefundenen Werthe für die Extinctionscoëfficienten sämmtlich grösser waren, als die mit G_{II} gefundenen. Dies mir unerklärliche Factum sicher zu constatiren, unternahm ich genauere Messungen der übrig bleibenden Lichtintensität q mit beiden Gefässen für die L_I bis L_{III} des Anilinblau in Alkohol. Um nun die Extinctionscoëfficienten aus beiden Untersuchungsreihen miteinander vergleichen zu können, musste ich zur Berechnung derselben eine andere Formel, als die benutzte, ableiten.

Ich verwandte zu den Untersuchungen die bekannte Doppelschicht, weil ich durch sie den Einfluss der vordern Reflexion eliminiren wollte. Die der innern fällt dadurch selbstverständlich nicht fort. Bei Anwendung eines Gefässes hat dies freilich keinen Einfluss auf das Resultat; anders, wenn dasselbe Resultat durch beide Gefässe erzielt werden soll.

Nennen wir R_a den Schwächungscoëfficienten der äussern Reflexion, R_i den der innern, ebenso D_a den Schwächungscoëfficienten der Brechnung von aussen nach innen, D_i den der Brechung von innen nach aussen. Dann wird die Amplitude des eingetretenen Lichtes — die des äussern Strahles in der Luft heisse $A - (A = 1)$:

$$D_a \cdot A = D_a.$$

Nach Durchlaufen der beiden verschiedenen dicken Schichten δ_1 und δ_2 hat man die beiden Werthe:

$$D_a \cdot e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot b \delta_1}; \quad D_a \cdot e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot b \delta_2}.$$

Nach einmaligem Durchgange hat man für den austretenden Anteil die Werthe:

$$(6) \quad D_a \cdot D_i \cdot e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot b \delta_1}; \quad D_a \cdot D_i \cdot e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot b \delta_2}.$$

Ein gewisser Theil wird nun an der Hinterfläche reflectirt, erhält im Reflexionspunkte den Werth:

$$D_a \cdot R_i \cdot e^{-\frac{4\pi}{k} \cdot b \delta};$$

durchläuft die Platte nochmals bis zur Vorderfläche zurück und wird auf diesem Wege geschwächt auf:

$$D_a \cdot R_i \cdot e^{-\frac{8\pi}{k} \cdot b \delta}.$$

Jetzt wird derselbe an der Vorderfläche reflectirt, und seine Amplitude wird:

$$D_a \cdot R_i^2 \cdot e^{-\frac{8\pi}{k} \cdot b \delta};$$

dann durchläuft er nochmals die Dicke, sodass er an der Hinterfläche die Amplitude hat:

$$D_a \cdot R_i^3 \cdot e^{-\frac{12\pi}{k} \cdot b \delta},$$

und tritt jetzt partiell mit der Amplitude — für die beiden Dicken δ_1 und δ_2 — :

$$(7) \quad D_a \cdot D_i \cdot R_i^3 \cdot e^{-\frac{12\pi}{k} \cdot b \delta_1}; \quad D_a \cdot D_i \cdot R_i^3 \cdot e^{-\frac{12\pi}{k} \cdot b \delta_2}$$

nach einer hier stattfindenden Brechung aus. Auf die Antheile, die mehr als dreimal durch die Platte hindurchgegangen sind, glaube ich verzichten zu dürfen.

Sind nun die Platten δ_1 und δ_2 so dick, dass Newton'sche Ringe sich innerhalb ihrer Grenzflächen nicht mehr bilden, so erhält man aus den Gleichungen (6) und (7) für die beiden Intensitäten J_1 und J_2 folgende Ausdrücke:

$$J_1 = \left(D_a \cdot D_i \cdot e^{-\frac{4\pi}{k} b \delta_1} \right)^2 + \left(D_a \cdot D_i \cdot R_i^3 \cdot e^{-\frac{12\pi}{k} b \delta_1} \right)^2; \quad \text{oder:}$$

$$J_1 = \left[D_a \cdot D_i \cdot e^{-\frac{4\pi}{k} b \delta_1} \cdot \left(1 + R_i^3 \cdot e^{-\frac{8\pi}{k} b \delta_1} \right) \right]^2; \quad \text{und:}$$

$$J_2 = \left[D_a \cdot D_i \cdot e^{-\frac{4\pi}{k} b \delta_2} \cdot \left(1 + R_i^3 \cdot e^{-\frac{8\pi}{k} b \delta_2} \right) \right]^2.$$

Daraus wird:

$$\sqrt{\frac{J_1}{J_2}} = e^{-\frac{4\pi}{k} b (\delta_1 - \delta_2)} \frac{1 + R_i^3 \cdot e^{-\frac{8\pi}{k} b \delta_1}}{1 + R_i^3 \cdot e^{-\frac{8\pi}{k} b \delta_2}}; \quad \text{und:}$$

$$\sqrt{\frac{J_1}{J_2}} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot b(\delta_1 - \delta_2)} \left[1 + R_i^2 \left(e^{-\frac{8\pi}{\lambda} b \delta_1} - e^{-\frac{8\pi}{\lambda} b \delta_2} \right) \right].$$

Daraus folgt, da: $\delta_1 - \delta_2 = -d$ ist:

$$(V) \quad \frac{J_1}{J_2} = e^{\frac{4\pi}{\lambda} \cdot 2bd} \left[1 + 2 R_i^2 \left(e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot 2b\delta_1} - e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot 2b\delta_2} \right) \right].$$

Es ist nun $\frac{J_1}{J_2} = \frac{s_1^2}{s_2} = q$, wo s_1 und s_2 die Spaltbreiten des Doppelspaltes bedeuten, und $R_i^2 = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$. Dadurch wird Gleichung (V) zu:

$$(VI) \quad \frac{s_1}{s_2} = e^{\frac{4\pi}{\lambda} \cdot 2bd} \left[1 + 2 \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \left(e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot 2b\delta_1} - e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \cdot 2b\delta_2} \right) \right].$$

Darin werde gesetzt für n der mittlere Brechungsexponent des Lösungsmittels (Alkohol) für gelbes Licht: $n_D = 1,36315$; und im zweiten kleinen Gliede der rechten Seite für b je ein Näherungswert, der unter Fortlassung der Klammer aus Gleichung (VI) gefunden wird. Wir erhalten dann, wenn wir setzen:

$$(VII) \quad \beta = 2b = \frac{\log \frac{s_2}{s_1} - \log m}{\frac{4\pi}{\lambda} \cdot d \cdot M}.$$

Durch directe Messung wurde hier noch gefunden für:

Gefäß I: $\delta_1 = 1,92 \text{ mm}$, $\delta_2 = 4,06 \text{ mm}$,

Gefäß II: $\delta_1 = 1,06 \text{ mm}$, $\delta_2 = 1,97 \text{ mm}$.

Ich lasse nun in einer Tabelle die aus den Größen $q = \frac{s_2}{s_1}$ für beide Gefäße nach Gleichung (VII) berechneten Werthe folgen. Man findet in der Tabelle unter S die Skalentheile, unter λ die entsprechenden Wellenlängen, unter q , resp. q_{II} die mit den entsprechenden G_I und G_{II} gefundenen Werthe q und unter β_I , resp. β_{II} die aus diesen berechneten doppelten Extinctionscoefficienten; endlich unter Δ die Differenz $(\beta_I - \beta_{II})$.

Tab. X
8
20
30
40
50
60
80
100
130
160

Wert sich, erziel retisc als dürfe bewe nachl Diffe Weit als d derer Glied

durch naue nur liche Win Subs

mit Licht An

Anilinblau in Alkohol L_{II} in G_I und G_{II} .

Tab. XI.

S	λ	q_I	q_{II}	β_I	β_{II}	A
20	6,569	1,624	1,217	0,089	0,033	+ 0,056
30	6,306	3,112	1,601	0,253	0,212	+ 0,041
40	6,077	6,975	2,266	0,432	0,399	+ 0,033
50	5,889	15,045	3,095	0,589	0,562	+ 0,027
60	5,706	20,654	3,299	0,638	0,616	+ 0,022
80	5,423	6,504	2,214	0,370	0,345	+ 0,025
100	5,184	3,067	1,582	0,205	0,165	+ 0,040
130	4,887	1,753	1,261	0,081	0,025	+ 0,056
160	4,642	1,365	1,142	0,021	0,001	+ 0,020

Die für L_I und L_{III} derselben Substanz gefundenen Werthe von β_I und β_{II} sind analog. Aus Tabelle XI ergibt sich, dass eine Uebereinstimmung zwischen β_I und β_{II} nicht erzielt wird. Man kann kaum annehmen, dass hier theoretisch wesentlich andere Ueberlegungen zu machen sind, als die gemacht wurden. Ich glaube vielmehr annehmen zu dürfen, dass bei dem complicirten Vorgange der Lichtbewegung durch die verschiedenen Dickenschichten die Vernachlässigung eines an sich geringfügigen Umstandes jene Differenzen hervorrief, wie z. B. der, dass, um noch grössere Weitläufigkeiten zu vermeiden, auf die Anteile, die mehr als dreimal die Dickenschichten passirten, verzichtet wurde, deren Berücksichtigung der Gleichung (V) noch ein weiteres Glied hinzugefügt hätte.

Die Anführung der Beobachtung geschah auch nur, um durch Erregung der Aufmerksamkeit auf dieselbe eine genauere Untersuchung der Thatsache anzubahnnen. Ich mache nur noch darauf aufmerksam, dass schon früher¹⁾ ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der Grösse des brechenden Winkels eines Prismas und dem Brechungsexponenten der Substanz constatirt wurde.

III.

Ich wende mich nun zu einer Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung.

1) Siehe Sieben, Untersuchungen über die normale Dispersion des Lichts, Inauguraldissertation, p. 44. Bonn 1879.

Ueberall da, wo es sich um einen Vergleich experimentell gefundener Werthe der Extinctionscoefficienten mit den aus einer theoretischen Formel berechneten handelt, genügt es, dass man sich auf die Anführung solcher Substanzen beschränkt, die im sichtbaren Spectrum nur einen Absorptionsstreifen haben, also auf dioptrisch einfache Mittel; denn das Hinzufügen eines jeden folgenden Absorptionsstreifens setzt der numerischen Rechnung immer neue Weitläufigkeiten und Schwierigkeiten in den Weg. In den Untersuchungen, die im zweiten Theile aufgeführt sind, habe ich deshalb das Hauptgewicht auf die Bestimmung der Extinctionscoefficienten des Cyanins und demnächst die des Anilinblaus gelegt.

Ich vergleiche im Folgenden von den Tabellen II bis IV für je eine Lösung, von Tabelle IX für alle Lösungen die experimentell gefundenen Werthe der Extinctionscoefficienten mit den aus der Theorie berechneten.

1. Zu der Ableitung eines passenden Ausdrucks für die Rechnung gehen wir aus von dem allgemeinen theoretischen Ausdrucke, der für Substanzen mit beliebig vielen Absorptionsstreifen die Absorptionscurve unter den bekannten¹⁾ Bedingungen definiert, nämlich von der Gleichung:

$$2ab = \sum \frac{D \cdot \lambda_{\mu}^2 \cdot \delta \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2)^2 + \delta^2 \lambda^2};$$

Darin nehmen wir zunächst die Aenderung des a so gering an, dass in der angenäherten Rechnung für a der Mittelwerth $a = \alpha$ gesetzt werden darf. Dann wird:

$$(1) \quad 2ab = \sum \frac{\frac{\alpha}{(\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}}{\frac{D \cdot \lambda_{\mu}^2 \delta}{\alpha} \cdot \lambda}.$$

Abkürzungsweise für den im Zähler stehenden, aus constanten Factoren bestehenden Quotienten $\frac{D \cdot \lambda_{\mu}^2 \delta}{\alpha} = \vartheta$ gesetzt, wird Gleichung (1) für dioptrisch einfache Mittel:

$$(I) \quad 2b = \frac{\vartheta \cdot \lambda}{(\lambda^2 - \lambda_{\mu}^2)^2 + \delta^2 \lambda^2};$$

1) Siehe Theil I p. 874, Gleich. (II₂):

wo b , wie bekannt, der „Cauchy'sche“ Extinctionscoefficient ist.

Da nun die Extinctionscoefficienten der Tabellen II bis IV die Bunsen'schen Werthe enthalten, so sind zu deren Berechnung diese in Gleichung (I) zu substituiren. Als Relation zwischen ε und b ergibt sich aus Gleichung (1b) und (2) des II. Theiles p. 875:

$$(2) \quad 2b = \frac{\varepsilon \lambda}{2\pi} \cdot \frac{1}{M};$$

wo M wieder der Modul $\log e = 0,43429$ und die anderen Grössen die bekannten sind. Durch Substitution dieser Grösse in Gleichung (I) wird diese:

$$(3) \quad \varepsilon = \sum \frac{D \cdot \lambda^2 \cdot \delta \cdot 2\pi M}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \delta^2 \lambda^2};$$

darin setzen wir analog dem früheren $\frac{D \cdot \lambda_\mu^2 \cdot \delta \cdot 2\pi \cdot M}{\alpha} = \vartheta'$, und erhalten, ebenfalls für dioptrisch einfache Mittel:

$$(II) \quad \varepsilon = \frac{\vartheta'}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}.$$

Durch Differentiiren von Gleichung (II) erhält man das Maximum der Absorption für die Wellenlänge:

$$(4) \quad \lambda^2 = \lambda_\mu^2 - \frac{1}{2} \delta^2;$$

Daraus ergibt sich für diese Stelle der Extinctionscoefficient:

$$(5) \quad \varepsilon_\mu = \frac{\vartheta'}{\delta^2 (\lambda_\mu^2 - \frac{1}{2} \delta^2)};$$

Die beiden Constanten ϑ und ϑ' der Gleichungen (I) und (II) ebenso wie der frühere Dispersionscoefficient D sollen mit der Concentration proportional wachsen.

Für einige Lösungen von Cyanin in Alkohol der Tab. IX p. 893 berechnete ich noch, da ich nach Gleichung (II) keine Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erzielen kounte, die Extinctionscoefficienten nach einer erweiterten Näherungsformel. Ich gelangte zu derselben durch folgende Ueberlegung, indem ich den Einfluss mehrerer nicht sichtbarer Absorptionsstreifen mit in Rechnung zog.

Die Gleichung (3) wird für Mittel mit drei Absorptionsstreifen unter Einführung der Abkürzung ϑ' zu:

$$(II\alpha) \quad \varepsilon = \frac{\vartheta'_I}{(\lambda^2 - \lambda_\mu'^2)^2 + \delta_I^2 \lambda^2} + \frac{\vartheta'}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \delta^2 \lambda^2} + \frac{\vartheta''_II}{(\lambda^2 - \lambda_\mu''^2)^2 + \delta_{II}^2 \lambda^2};$$

Der erste dieser Absorptionsstreifen möge im ultraroten, der zweite im optischen, der dritte im ultravioletten Theile des Spectrums liegen. Nimmt man nun an, dass der Einfluss der beiden äussersten Absorptionsstreifen auf die Absorptionscurve des im optischen Spectrum liegenden Streifens gering sei, so darf man näherungsweise setzen:

$$\begin{aligned} \lambda_\mu' &= \infty; & \vartheta'_I &= \infty; & \frac{\vartheta'_I}{\lambda_\mu'^4} &= \alpha; \\ \lambda_\mu'' &= 0; & \delta_I &= 0; & \vartheta''_II &= \beta; \end{aligned}$$

Durch Substitution dieser Grössen wird Gleichung (IIa) zu:

$$(6) \quad \varepsilon = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^4} + \frac{\vartheta}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}.$$

Nach dieser Gleichung liesse sich schon ε berechnen. Indess zeigte der Erfolg, dass, abgesehen von der grossen Unbequemlichkeit für numerische Rechnung, auch diese ε nicht die gewünschte Genauigkeit hatten. Zu einem bequemern und genaueren Näherungswerte gelangen wir, indem wir zu den drei besprochenen noch einen vierten Absorptionsstreifen hinzu denken. Dieser sei sehr schwach, aber breit. Dann wird das ihm zukommende ϑ' , welches wir ϑ'''_{III} nennen, sehr klein und das zugehörige δ_{III} sehr gross sein. Bezuglich der Lage dieses Absorptionsstreifens werde angenommen, dass derselbe sich entweder durch das optische Spectrum durchziehe, oder dass er sehr hart an dessen Grenzen liege. Dann wird man die Wellenlänge seiner ungefähren Mitte λ_μ wenig von der optischen λ verschieden annehmen dürfen. Daraus folgt näherungsweise, dass man $(\lambda^2 - \lambda_\mu'^2)^2$ gegen $\delta^2 \lambda^2$ vernachlässigen darf. Setzt man dann noch abkürzungsweise $\frac{\vartheta'''_{III}}{\delta_{III}^2} = \gamma$, so wird Gleichung 6 zu der allgemeinen Näherungsform:

$$(7) \quad \varepsilon = \alpha - \frac{\gamma}{\lambda^2} + \frac{\beta}{\lambda^4} + \frac{\vartheta'}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}.$$

Mit dieser Gleichung aber ist sehr schwer zu rechnen

der grossen Anzahl von Constanten wegen. Es wurde daher versuchsweise der folgenden Abkürzung der Vorzug gegeben:

$$(III) \quad \varepsilon = \frac{\vartheta'}{\lambda^2} + \frac{\delta^2}{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 + \delta^2 \lambda^2}; \quad \text{Daraus wird:}$$

$$(III_a) \quad \varepsilon (\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2 - \gamma \frac{(\lambda^2 - \lambda_\mu^2)^2}{\lambda^2} + \varepsilon \lambda^2 \delta^2 - y = 0;$$

wo $y = (\vartheta' + \gamma \delta^2)$ als neue Unbekannte steht. Aus Gleichung III_a bestimmen sich dann mittelst dreier zusammengehöriger Werthe von ε und λ , die durch Beobachtung gefunden sind, aus 3 Gleichungen ersten Grades der Reihe nach die Constanten γ , δ^2 , y und aus letzterem dann ϑ' .

Zur Berechnung der Extinctionscoefficienten der Tabellen XII bis XIV diente Gleichung (II), der Tabelle XV Gleichung (III) und der Tabelle XVI bis XIX Gleichung (I). Die Constanten der Gleichungen wurden mit Hülfe der zusammengehörigen Werthe von ε , resp. b und λ berechnet, welche den folgenden Scalentheilen des Apparates entsprachen. Bei:

- 1) Gleich. (I): b und λ für 50 und 130;
- 2) Gleich. (II): ε und λ für 40 resp. 50 und 100;
- 3) Gleich. (III): ε und λ für 40, 60 und 100;

2) Ich lasse nun die Tabellen folgen, in denen die nach oben besprochenen Gleichungen berechneten Extinctionscoefficienten den experimentell gefundenen gegenübergestellt werden. Die letzte Rubrik enthält jedesmal die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung. Die Bedeutung der ersten beiden Zahlenreihen ist die frühere.

Tab. XII. I. Anilinblau in Wasser. L_I .

S	λ	ε (beob.)	ε (ber.)	Δ
10	6,847	0,065	0,015	- 0,050
30	6,306	0,124	0,048	- 0,076
40	6,077	-	-	-
50	5,889	0,249	0,249	0
60	5,706	0,372	0,410	+ 0,038
80	5,423	0,317	0,376	+ 0,059
100	5,184	0,129	0,129	0
140	4,796	0,081	0,044	- 0,037
160	4,642	0,073	0,032	- 0,041

$$\lambda_\mu = 5,6277; \quad \vartheta' = 3,449; \quad \delta = 0,3725.$$

Tab. XIII. II. Anilinblau in Alkohol. L_{III} .

S	λ	s (beob.)	s (ber.)	Δ
20	6,569	0,132	0,126	- 0,006
30	6,306	0,276	0,228	- 0,048
40	6,077	0,433	0,433	0
50	5,889	0,640	0,689	+ 0,049
60	5,706	0,686	0,821	+ 0,135
80	5,423	0,504	0,524	+ 0,020
100	5,184	0,298	0,298	0
130	4,887	0,154	0,164	+ 0,010
160	4,642	0,075	0,119	+ 0,036

$$\lambda_\mu = 5,7481; \quad \delta' = 16,073; \quad \delta = 0,7710.$$

Tab. XIV. III. Cyanin in Alkohol. L_{IV} .

S	λ	s (beob.)	s (ber.)	Δ
20	6,569	0,298	0,328	+ 0,030
30	6,306	0,588	0,623	- 0,035
40	6,077	1,061	1,061	0
50	5,889	1,149	1,297	- 0,148
60	5,706	1,034	1,107	- 0,073
80	5,423	0,604	0,619	- 0,015
100	5,184	0,379	0,379	0
140	4,796	0,184	0,201	- 0,017
160	4,642	0,164	0,165	- 0,001

$$\lambda_\mu = 5,9130; \quad \delta' = 32,086; \quad \delta = 0,8446.$$

Tab. XV. IV. Cyanin in Alkohol. L_{II} .

S	λ	s (beob.)	s (ber.)	Δ
20	6,569	0,224	0,268	+ 0,044
30	6,306	0,477	0,501	+ 0,024
40	6,077	0,968	0,968	0
50	5,889	1,035	1,061	+ 0,026
60	5,706	0,824	0,824	0
80	5,423	0,393	0,395	+ 0,002
100	5,184	0,181	0,181	0
140	4,796	0,096	- 0,001	+ 0,097
160	4,642	0,081	- 0,048	+ 0,129

$$\lambda_\mu = 5,9680; \quad \delta' = 33,684; \quad \delta = 0,890; \quad \gamma = - 4,407.$$

Die Rubriken Δ zeigen, dass in den vom Absorptionsstreifen entfernten Regionen die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung eine befriedigende¹⁾ ist. Für den Bereich der Absorption indess ist dieselbe nichts weniger, als befriedigend. Wenn nun auch in der letzten Tabelle, die mit der genaueren Gleichung (III) berechnet ist, die Differenzen

1) Siehe Theil II, § 6. p. 888 etc.

Δ befriedigend klein sind, so treten doch in derselben theoretisch unstatthafte negative Extinctionscoefficienten auf. Auch die Constanten ϑ' wachsen bei den weiteren Berechnungen nicht der Concentration proportional.

Ich führe nun noch in 4 Tabellen die aus Gl. (I) berechneten und mit den Resultaten der letzten Untersuchungen der Tabelle IX p. 893 verglichenen Werthe der Extinctionscoefficienten an. Um eine graphische Darstellung der einzelnen Absorptionscurven zu erleichtern, sind noch einige Wellenlängen mit dazu berechneten Extinctionscoefficienten eingeschoben worden.

Die Zahlen der verschiedenen Rubriken haben die bekannte Bedeutung.

V. Cyanin in Alkohol. L_I .

Tab. XVI. (Siehe Taf. VIII Fig. 4.)

S	λ	$2b$ (beob.)	$2b$ (ber.)	Δ
10	6,847	0,0673	0,0617	+ 0,056
20	6,569	—	0,1016	—
30	6,306	0,1723	0,1792	- 0,0069
40	6,077	—	0,2984	—
50	5,889	0,4241	0,4241	0
60	5,706	0,4549	0,4348	+ 0,0001
80	5,423	0,2532	0,2604	- 0,0072
90	5,306	—	0,1985	—
100	5,184	0,1523	0,1489	+ 0,0044
130	4,887	0,0819	0,0819	0
150	4,722	—	0,0614	—
180	4,522	0,0428	0,0452	- 0,0024
200	4,398	—	0,0379	—

$$\lambda_{\mu} = 5,8010; \quad \vartheta = 1,8862; \quad \delta = 0,8511.$$

Tab. XVII. 2) Lösung II. (Siehe Taf. VIII Fig. 5.)

S	λ	$2b$ (beob.)	$2b$ (ber.)	Δ
10	6,847	0,1233	0,1169	+ 0,0064
20	6,569	—	0,1926	—
30	6,306	0,3304	0,3404	+ 0,0094
40	6,077	—	0,5896	—
50	5,889	0,8461	0,8461	0
60	5,706	0,9084	0,8962	+ 0,0122
80	5,423	0,5450	0,5387	+ 0,0063
90	5,306	—	0,4056	—
100	5,184	0,2997	0,3051	- 0,0054
130	4,887	0,1644	0,1644	0
150	4,722	—	0,1545	—
180	4,522	0,0864	0,0898	- 0,0034
200	4,398	—	0,0751	—

$$\lambda_{\mu} = 5,7842; \quad \vartheta = 8,6321; \quad \delta = 0,8282.$$

3) Lösung III.

Tab. XVIII.

(Siehe Taf. VIII Fig. 6.)

<i>S</i>	<i>λ</i>	$2b$ (beob.)	$2b$ (ber.)	<i>A</i>
10	6,847	0,1621	0,1702	- 0,0081
20	6,569	—	0,2804	—
30	6,306	0,4855	0,4962	- 0,0107
40	6,077	—	0,8675	—
50	5,889	1,2675	1,2675	0
60	5,706	1,4094	1,1749	+ 0,0345
80	5,423	0,8416	0,8319	+ 0,0097
90	5,306	—	0,6267	—
100	5,184	0,4593	0,4668	- 0,0075
130	4,887	0,2445	0,2445	0
150	4,722	—	0,1853	—
180	4,522	0,1882	0,1351	+ 0,0031
200	4,398	—	0,1129	—

$$\lambda_{\mu} = 5,7720; \quad \vartheta = 5,3555; \quad \delta = 0,8154.$$

4) Lösung IV.

Tab. XIX.

(Siehe Taf. VIII Fig. 7.)

<i>S</i>	<i>λ</i>	$2b$ (beob.)	$2b$ (ber.)	<i>A</i>
10	6,847	0,2134	0,2087	+ 0,0057
20	6,569	—	0,3441	—
30	6,306	0,6047	0,6139	- 0,0092
40	6,077	—	1,1025	—
50	5,889	1,6525	1,6525	0
60	5,706	—	1,8464	—
80	5,423	1,1174	1,1066	+ 0,0108
90	5,306	—	0,8245	—
100	5,184	0,6155	0,6076	+ 0,0079
130	4,887	0,3252	0,3252	0
150	4,722	—	0,2358	—
180	4,522	0,1749	0,1712	+ 0,0037
200	4,398	—	0,1426	—

$$\lambda_{\mu} = 5,7611; \quad \vartheta = 6,6097; \quad \delta = 0,7846.$$

Ein Blick auf die vier letzten Tabellen zeigt, dass die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung fast vollständig ist, mit Ausnahme derjenigen Spectralpartien, in deren Bereich die stärkste Absorption fällt. Da aber sind trotz aller Sorgfalt die Beobachtungen nicht als exact zu bezeichnen. Für weiter vom Absorptionsstreifen gelegene Spectralpartien kann indess eine bessere Uebereinstimmung kaum gewünscht werden; zumal wenn man bedenkt, mit wel-

chen Schwierigkeiten es im allgemeinen verbunden ist, einigermassen genaue Werthe für die Extinctionscoefficienten auf experimentellem Wege zu erlangen.

3) Berücksichtigen wir schliesslich noch die drei Constanten der Gleichung (I) p. 898, so ergibt sich Folgendes:

Berechnet man aus der Gleichung $\vartheta = \frac{D \cdot \lambda_\mu^2 \delta}{\alpha}$ die in der theoretischen Gleichung (II₂) p. 878 auftretende Constante D , indem wir annähernd $\alpha = 0,8636$ setzen, so erhält man für die 4 Lösungen:

$$D_1 = 0,0569; \quad D_{II} = 0,1132; \quad D_{III} = 0,1702; \quad D_{IV} = 0,2243.$$

Diese Zahlen für D sind direct proportional der Concentration. Ist letztere C und d_0 eine bestimmte Constante, so ist:
(IV)
$$D = d_0 \cdot C.$$

Bedeuten D_1 die obigen, D_2 die aus Gleichung (IV) berechneten Werthe von D , so erhält man folgende Tabelle:

Tab. XX.

VI. Constanten D .

Lösungen	D_1	D_2	$D_1 - D_2$	Lösungen	D_1	D_2	$D_1 - D_2$
I	0,0569	0,0566	+ 0,0003	III	0,1702	0,1696	+ 0,0006
II	0,1132	0,1131	- 0,0001	IV	0,2243	0,2262	- 0,0019
$d_0 = 0,2262.$							

Berechnet man ferner aus Gleichung (1) p. 873: $\delta = g \cdot \lambda_\mu$, die Grösse g , so erhält man für die vier Lösungen:

$$g_1 = 0,1467; \quad g_2 = 0,1432; \quad g_3 = 0,1402; \quad g_4 = 0,1362.$$

Diese Grössen g sind lineare Functionen der Concentration. Diese wieder mit C und zwei Constante mit g_0 und α bezeichnet, wird:

$$(V) \quad g = g_0 (1 + \alpha C).$$

Mit g_1 die obigen, mit g_2 die aus Gleichung (V) berechneten Werthe g bezeichnet, erhält man die Zahlen der folgenden Tabelle.

Tab. XXL

VII. Constanten g .

Lö-sungen	g_1	g_2	$g_1 - g_2$	Lö-sungen	g_1	g_2	$g_1 - g_2$
I	0,1467	0,1467	+ 0,0000	III	0,1402	0,1396	+ 0,0004
II	0,1432	0,1433	- 0,0001	IV	0,1362	0,1363	- 0,0001
$g_0 = 0,1502; \quad \alpha = - 0,0923.$							

Endlich ist noch die Wellenlänge der ungefährten Mitte des Absorptionsstreifens eine lineare Function der Concentration. Ist diese auch jetzt C , und sind λ_{μ_0} und β zwei Constanten, so ist:

$$(VI) \quad \lambda_{\mu} = \lambda_{\mu_0} (1 + \beta C).$$

Endlich auch hier mit λ_{μ_1} die früher beobachteten, mit λ_{μ_2} die aus Gleichung (VI) berechneten Werthe von λ_{μ} verstandenen entsteht, folgende Tabelle:

Tab. XXII.

VIII. Constanten λ_{μ} .

Lö-sungen	λ_{μ_1}	λ_{μ_2}	$\lambda_{\mu_1} - \lambda_{\mu_2}$	Lö-sungen	λ_{μ_1}	λ_{μ_2}	$\lambda_{\mu_1} - \lambda_{\mu_2}$
I	5,8010	5,8009	+ 0,0001	III	5,7720	5,7684	+ 0,0036
II	5,7842	5,7894	- 0,0052	IV	5,7611	5,7612	- 0,0001
$\lambda_{\mu_0} = 5,8143; \quad \beta = - 0,0092.$							

4) Als Resultate meiner Untersuchungen stelle ich folgende Sätze auf:

1. Für die Extinctionscoefficienten, welche zu Wellenlängen gehören, die vom Absorptionsstreifen entfernt liegen, ist die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung vollständig. Die in der Nähe des Absorptionsstreifens auftretenden grösseren Differenzen haben ihren Grund theils in der unvermeidlichen Ungenauigkeit der Beobachtung, resp. der eingehaltenen Methode, theils in der nur angenäherten Rechnung.

2. Die Constante D ändert sich — wenigstens für Lösungen mittlerer Concentration — dieser proportional. Die Constante g und daher der mit ihr zusammenhängende Reibungscoefficient γ , sowie die Wellenlänge der Mitte des Absorptionsstreifens λ_{μ} sind lineare Functionen der Concentration. — λ_{μ} rückt mit wachsender Concentration nach dem violetten Ende des Spectrums hin.

3. Die Extinctionscoefficienten wachsen annähernd der Concentration proportional, und daher ist das Verhältniss der Concentration zum Extinctionscoefficienten für alle Lösungen derselben Substanz in demselben Lösungsmittel nahezu constant. Nicht genau ist dieses Verhältniss in den lichtarmen Regionen roth und violett constant.¹⁾

4. Die Absorptionscurve, d. h. die Curve, deren Abscissen die Wellenlängen λ , deren Ordinaten die Extinctionscoefficienten b sind, verläuft — wenigstens für mittlere Concentration — stetig. Dieselbe erreicht ein Maximum für die Nähe von $\lambda = \lambda_\mu$ und fällt von da nach beiden Seiten hin gegen die Abscissenaxe ab, der sie sich — entgegen den Theorien von Helmholtz und Lommel — asymptotisch nähert.

Um freilich eine strenge Allgemeinheit in Bezug auf den letzten Punkt zu constatiren, müsste man Untersuchungen mit sehr dünnen und sehr dichten Concentrationen im tief rothen und tief violetten Theile des Spectrums anstellen.

Es ist mir leider nicht gelungen auch über die letzte hierher gehörige Frage Definitives festzustellen, nämlich darüber, ob die Constante g abhängig ist von einem absorbirenden Medium, oder von der Mischung derselben mit Lösungsmitteln. Um dies entscheiden zu können, dürften Lösungen von Anilinblau, Cyanin und Fuchsin in verschiedenen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Bezin etc. am meisten zu empfehlen sein.

Vorstehende Arbeit wurde im verflossenen Jahre im hiesigen physikalischen Institut unter der gütigen Leitung des Herrn Professors Ketteler angefertigt. Ich nehme mit Freude die Gelegenheit wahr, demselben an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Bonn, August 1880.

1) Der theoretischen Formel nach muss dies umgekehrt sein, sofern bei grossen und kleinen λ die Constante im Nenner den geringsten Einfluss hat, folglich der ganze Ausdruck dem D' proportional wird und sich demnach mit der Concentration gleichförmig ändert.

Erklärung der Figurtafel.

Die Abscissen der fünf Curven (Taf. VIII Fig. 3—7) sind die, in den Tabellen XVI und XIX unter λ aufgeführten Wellenlängen, welche zu den bezeichneten Scalenthäften des Hoffmann'schen Apparates gehören.

Die Ordinaten der Curve Taf. VIII Fig. 3 sind die unter A (Tab. X) aufgeführten Absorptionsverhältnisse der vier Lösungen von Cyanin und Alkohol.

Die Ordinaten der Curven Taf. VIII Fig. 4—7 sind die unter β (Tab. XVI bis XIX) aufgeführten Extinctioncoefficienten jener vier Lösungen. Die ausgezogenen Curven haben die beobachteten, die punktierten die berechneten Werthe jener Grössen zu Ordinaten.

Die Figuren 1 u. 2 Taf. VIII stellen die bei der Untersuchung verwandte Doppelschicht dar. Fig. 1 ist die Vorderansicht, Fig. 2 die Seitenansicht derselben.

XI. Ueber Fluorescenz; von S. Lamansky.

Beim Studium der Fluorescenzerscheinungen wird gewöhnlich auf die drei folgenden Punkte geachtet: 1) Auf das Studium des Fluorescenzspectrums, 2) auf die spectroskopische Analyse des Fluorescenzlichtes und 3) auf die Bestimmung der Absorption des Lichtes.

Die meisten Forscher lassen bekanntlich dabei das Fluorescenz erregende Licht nicht direct auf die freie Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit fallen, sondern auf die Glaswand der diese Flüssigkeit enthaltenden Flasche. Bei der Benutzung dieser Methode, besonders wenn es sich um das Studium des Fluorescenzspectrums handelt, kommen die beobachteten Erscheinungen nicht in ihrer reinsten Form zu Tage.

Im Folgenden will ich erstens eine neue Methode beschreiben, welche alle Fluorescenzerscheinungen bequem auf der freien Oberfläche der Flüssigkeiten zu beobachten gestattet, und zweitens die mit ihr gewonnenen theilweise ganz neuen Resultate kurz mittheilen.

I. Methode.

Der nach meinen Angaben von Herrn S. Duboscq construirte Apparat¹⁾ (Taf. VII Fig. 14) besteht aus zwei gewöhn-

1) Die kurze Beschreibung des Apparates wurde bereits in Journal

lichen Spectralapparaten à vision directe, welche auf einer Alhidade mit Kreistheilung befestigt sind. Der erste Spectralapparat dient, um ein Spectrum auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu entwerfen. Zu diesem Zwecke ist hinter dem Prisma à vision directe eine achromatische Linse angebracht, welche ein reelles Bild des Spectrums auf die Oberfläche der Flüssigkeit projicirt. Dieser Spectralapparat ist mit einem kleinen Spiegel versehen, wodurch die Sonnenstrahlen immer längs der optischen Axe des Fernrohres gerichtet werden können. Das Spectrum hat eine solche Lage, dass die Verbindungslien zwischen Roth und Blau senkrecht zu der Fläche des Alhidadenkreises liegt, also alle Strahlen unter demselben Winkel auf die Flüssigkeit fallen. Der zweite Spectralapparat ist ein gewöhnlicher Spectralapparat à vision directe mit einer Scala, welche das Fluorescenzlicht genau zu analysiren gestattet. Will man das Spectrum selbst auf der Oberfläche der fluorescirenden Flüssigkeit beobachten, so setzt man an die Stelle des zweiten Spectralapparates ein Fernrohr mit kurzer Focaldistanz.

II. Resultate.

Die Versuche beziehen auf drei Körper: Magdalaroth, Fluorescein und Eosin.

a) Fluorescenzspectrum. Beobachtet man mit dem Fernrohr das auf der Oberfläche des fluorescirenden Körpers entwickelte reine Spectrum, so sieht man, dass für jeden Körper das Spectrum mit bestimmten Lichtstrahlen beginnt und sich ins ultraviolette Ende ausdehnt. Alle diese Strahlen machen auf das Auge einen einfarbigen Eindruck, mit anderen Worten hat jedes Fluorescenzspectrum eine bestimmte Farbe, welche für das Fluorescenzlicht des betreffenden Körpers charakterisch ist.²⁾ Will man aber einzelne Fraunhofer'sche Linien

de physique (S. p. 396. 1879) publicirt. Seit der Zeit habe ich aber einige Änderungen am Apparate getroffen, die hier berücksichtigt werden müssen.

2) Die fluorescirende Flüssigkeit behält diese charakteristische Farbe auch in einem Gemische mit einer andern Flüssigkeit. Setzt man zu der Lösung des Magdalaroths etwas von der Lösung des schwefelsauren Chinins, so färbt sich das ultraviolette Ende des Spectrums mit der bläulich grauen Farbe.

genau fixiren, so muss man trotz dieses einfarbigen Aussehens des Fluorescenzspectrums die Ocularstelle des Fernrohres für jede einzelne Linie sehr stark ändern, viel stärker sogar als im gewöhnlichen vielfarbigem Spectrum.

Die Strahlen kommen nicht von der Oberfläche der Flüssigkeit, sondern von der gewissen Tiefe, und zwar kommen die Strahlen von kleiner Wellenlänge von viel grösserer Tiefe als die Strahlen von grösserer Wellenlänge, sodass das ganze Spectrum treppenartig aussieht. In jedem reinen Fluorescenzspectrum kann man deutlich sehen, dass die Linien im ultravioletten Theile bedeutend tiefer liegen als die doppelte Linie *H*. Zum Beobachten dieser Erscheinungen eignet sich am besten die Lösung des schwefelsauren Chinins. Die doppelte Linie *H* erscheint in jedem Fluorescenzspectrum viel dicker, als im gewöhnlichen Spectrum. Alle diese Erscheinungen werden dem Auge des Beobachters entgehen, wenn das Spectrum — wie man es bis jetzt wiederholentlich gethan hat — auf die Glaswand der Flasche mit der Flüssigkeit projicirt wird.

Den Beginn des Fluorescenzspectrums in den drei von mir untersuchten Flüssigkeiten fand ich übereinstimmend mit den früheren Forschern für Magdalaroth zwischen *C* und *D*, für Fluorescein nicht weit hinter Linie *D* und für Eosin etwas oberhalb dieser Linie liegend. Zur genaueren Feststellung des Verhältnisses zwischen der Lage der Lichtmaxima im Fluorescenzspectrum und derjenigen der Absorptionsstreifen für die genannten Körper bedarf es der Bestimmung nach einer photometrischen Methode. Ich habe diese Aufgabe mit dem Glansen'schen Photometer zu lösen versucht und werde später darüber eine Mittheilung veröffentlichen.

b) Fluorescenzlicht. Bei der spectroskopischen Untersuchung des Fluorescenzlichtes wandte ich als erregendes Licht entweder das directe Sonnenlicht an, — wozu aus dem ersten Spectralapparate das Prisma à vision directe entfernt wurde, — oder ich entwarf auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein schmales Spectrum und betrachtete es mittelst eines zweiten Spectralapparates.

Ich habe absichtlich mit Flüssigkeitsschichten von ver-

verschiedener Dicke und Concentration experimentirt, konnte aber nicht constatiren, dass — wie dies von den anderen Forschern behauptet wird — die Dicke der Schicht oder Concentration der Flüssigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Ausdehnung des Fluorescenzspectrums hat. Es ist übrigens sehr schwierig, in dieser Beziehung die Angaben des einen Forschers mit denjenigen des andern zu vergleichen, da jeder für seine Versuche eine willkürliche Concentration nimmt. Bei meinen Versuchen wurde die Dicke der Schicht von 5 bis 50 mm geändert.

Die Scala meines Spectralapparates wurde so aufgestellt, dass der Linie *D* die Theilung 50, *E* 114 und *F* 156 entsprach. Ich fand, dass das Fluorescenzlicht für Magdalaroth zwischen 58—26, für Fluorescein zwischen 138—58, und für Eosin zwischen 108—44 liegt. Da die Fluorescenzspectrum nicht scharf abgegrenzt sind, kann die Unsicherheit dieser Bestimmungen 2—3 Scalentheile betragen.

c) Das Stokes'sche Gesetz. Das Verhältniss zwischen dem erregenden und erregten Licht spielt die Hauptrolle in den Fluorescenzerscheinungen.

Die Versuche, die ich mit meinem Apparate angestellt habe, bestätigen vollständig die Resultate, zu denen ich bereits im vorigen Jahre nach einer andern Methode gelangt bin, d. h. sie zeigen, dass dieses Gesetz absolut richtig ist.

Die Anordnung der Versuche war folgende:

Die von dem Heliostatenspiegel reflectirten Sonnenstrahlen wurden mittelst einer achromatischen Linse in einen Punkt gesammelt, wo ein Spalt aufgestellt war. Hinter dem Spalt befanden sich zwei Prismen von Flintglas und eine zweite achromatische Linse, welche von dem Spalt auf ihre doppelte Focaldistanz entfernt wurde. Aus dem auf diese Weise erzeugten lichtstarken Spectrum isolirte ich mit dem zweiten Spalt ein bestimmtes Lichtbündel und warf es auf den kleinen Spiegel meines Spectralapparates. Diese Lichtstrahlen passirten das Prisma à vision directe und wurden dadurch ganz von diffusem Lichte befreit. Das auf diese Weise gereinigte homogene Farbenlicht fiel direct auf die Oberfläche der zu

untersuchenden Flüssigkeit und wurde mit dem zweiten Spezialapparate studirt.

Nachdem die Brechbarkeit des fluorescirenden Lichtes bestimmt worden war, legte ich an die Stelle des Gefäßes mit der Flüssigkeit einen kleinen Metallspiegel und bestimmte die Brechbarkeit des fluorescenzzerregenden Lichtes.

Die Lage auf der Scala beim Fluorescein:

des erregenden Lichtbündels:	250—190	178—121	144—78	138—76
des erregten Lichtbündels:	130—66	135—66	128—66	128—58

beim Magdalaroth:

des erregenden Lichtbündel.:	250—180	245—176	232—168	205—124	112—72
des erregten Lichtbündels:	54—32	52—32	53—28	52—26	52—26

beim Eosin:

des erregenden Lichtbündels:	243—178	215—142	148—94	146—97	141—83
des erregten Lichtbündels:	108—52	108—52	103—53	104—52	103—50

Alle diese Versuche zeigen ganz evident, dass die Brechbarkeit des erregenden Lichtes grösser ist, als die des erregten, mit anderen Worten, dass das Stockes'sche Gesetz, wie ich es bereits im vorigen Satze gezeigt habe, vollkommen richtig ist. Es wurde behauptet, dass die von mir nach meiner früheren Methode (mit reflectirenden Prismen) erhaltenen Resultate nur dem Umstände zuzuschreiben wären, dass das Fluorescenzlicht durch die wiederholte Reflexion allzusehr geschwächt wird. Diese neuen Versuche sind — wie ich hoffe — von diesem Vorwurfe frei, und doch liefern sie dasselbe Resultat.

Paris, College de France, im Juli 1880.

Nachschrift. In einem im April-Hefte dieser Annalen veröffentlichtem Aufsatze wirft mir Herr Lubarsch die Unkenntniss der Literatur und die Sorglosigkeit im Experimentiren vor. Als Beweis dafür stellt er die Behauptung auf, ich habe keine Aufmerksamkeit auf die Dicke der Schicht und die Concentration der Flüssigkeit gelegt. Zur Widerlegung dieser Behauptung citire ich einfach folgende Worte aus meiner Mittheilung in den Comptes rendus (1879. p. 1192, 9. Juni):

„Dans mes recherches, j'ai pris les fluides à différents états de concentration et en couches de différentes épaisseurs; le résultat a toujours été le même.“

XII. *Ueber das Gesetz der Wärmestrahlung und das absolute Emissionsvermögen des Glases;*
von L. Graetz.

§ 1. Seitdem es bekannt ist, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase innerhalb weiter Grenzen vom Druck unabhängig ist, haben die Untersuchungen von Dulong und Petit und von de la Provostaye und Desains über die Strahlung nicht mehr die Bedeutung, welche ihnen zugeschrieben wurde. Ihre Zahlen geben nicht mehr die Wirkung der Ausstrahlung allein, sondern nur die combinirte Wirkung von Strahlung und Leitung durch die Luft. Die Correctionen, welche Dulong und Petit an ihren Versuchszahlen wegen des Einflusses der Luft angebracht haben, eliminiren höchstens den Einfluss der Strömungen, und zwar nach den neuen Versuchen von Kundt und Warburg¹⁾ und der theoretischen Ableitung von Oberbeck²⁾ auch dies in nicht richtiger Weise. Mit den Versuchen fällt dann auch das Dulong-Petit'sche Gesetz über die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur, das für höhere Temperaturen, wie Ericsson und Soret gezeigt haben, offenbar unrichtige Resultate ergibt. Die Beobachtungen von Dulong und Petit wurden neuerdings von Stefan³⁾ ausführlich discutirt. Stefan berechnete aus dem jetzt bekannten Leitungscoefficienten der Luft und aus der Annahme, dass dieser proportional der absoluten Temperatur wächst, die Correctionen, welche an den Dulong- und Petit'schen Zahlen angebracht werden müssen, um die Abkühlung durch Strahlung allein zu erhalten. Diese Correctionen betragen 15 Proc. für die hohen Temperaturen (zwischen 280 und 160°) und 10 Proc. für die niedrigen (bis 20°). Für das versilberte Thermometer betrugen die Correctionen sogar 50—70 Proc. Stefan hat weiter gezeigt, dass diese so corrigirten Zahlen sich so

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **156**. p. 177. 1875.

2) Oberbeck, Wied. Ann. **7**. p. 271. 1879.

3) Stefan, Wien. Ber. **79**. Abth. 2. 1879.

interpretiren lassen, dass die durch Strahlung übergeführte Wärmemenge proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur des strahlenden Körpers ist. — Bei Versuchen über die Wärmeleitung der Gase, welche ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Kundt unternommen habe, und die ich nächstens publiciren werde, trat nun gerade die Frage nach der durch Strahlung abgegebenen Wärmemenge als Vorfrage auf, und ich habe mich bemüht, diese Grösse in weiteren Grenzen experimentell zu bestimmen. Es zeigte sich, dass die erhaltenen Zahlen eine Abweichung vom Du long-Petit'schen Gesetz ergaben, die über die Beobachtungsfehler hinausgeht, dass sie dagegen mit dem Stefan'schen Gesetz im ganzen ziemlich gut stimmen. Unter der Annahme, dass das Stefan'sche Gesetz für das Temperaturintervall von 0° — 250° richtig ist, konnte ich dann das absolute Emissionsvermögen des Glases berechnen.

Die Art und Weise, wie man zu Beobachtungen gelangt, bei denen nur durch Strahlung Wärme übergeführt wird, ist von Kundt und Warburg zuerst angewendet worden. Diese haben bei ihren Versuchen über Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase¹⁾ gezeigt, dass man durch zweckmässiges Auspumpen ein Vacuum erhalten kann, für welches die Leitung der Gase verschwindend wird, und bei welchem nur noch durch Strahlung Wärme abgegeben wird. Sie erkannten dies erstens daran, dass die Abkühlungszeiten dieselben wurden, mochte vorher Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure im Apparat gewesen sein, und zweitens daran, dass sie fast genau dieselben Abkühlungszeiten erhielten, wenn dasselbe Thermometer sich in einer kugelförmigen oder in einer cylindrischen Hülle befand. Beide Gründe sind zwar an sich nicht einwurfsfrei²⁾; aus ihrem Zusammentreffen aber erkennt man, dass die durch Leitung übergeführte Wärmemenge nur ein ganz minimaler Bruchtheil der beobachteten ist. Eine dritte Prüfung erlaubt die Berechnung der Wärmemenge, welche angibt, wie viel mehr Wärme bei

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. **156.** p. 177. 1874.

2) l. c. p. 205.

100° a
Lehn
§ ebens
eine C
eingese
befand
einer C
evacuin
Kautse
Nachd
war, v
raturen
von de
sende
peratu
deren
tig ger
von de
leren'
die ho
Siedete
als con
peratu
Wand
reichen
nehme
Tempe
dieser
Wink
erkläre

1)
2)
3)
4)

wird.

Kohlen

100° als bei 0° ausgestrahlt wird, welche Wärmemenge von Lehnebach¹⁾ experimentell bestimmt ist.

§ 2. Die Apparate, deren ich mich bediente, waren ebenso wie die von Kundt und Warburg benutzten. In eine Glaskugel mit einem Halse war ein Thermometer so eingeschmolzen, dass sein Gefäß sich in der Mitte der Kugel befand. Der Apparat wurde durch eine Glasfeder²⁾ mit einer Geisler'schen Pumpe mit zwei Hähnen verbunden und evaciirt. Alle Verbindungen an der Pumpe wurden ohne Kautschuk, nur durch Glasschliffe und Glashähne gemacht. Nachdem der Apparat so vollständig als möglich ausgepumpt war, was immer durch Erhitzen bis auf sehr hohe Temperaturen geschah, wurde er durch einen Hahn abgeschlossen, von der Pumpe getrennt, und wenn das Thermometer passende Temperaturen anzeigte, in Bäder von constanten Temperaturen eingesenkt. Als Bäder benutzte ich für die niederen Temperaturen schmelzendes Eis, das sehr sorgfältig gerührt wurde, um etwaige stagnirende Wasserschichten von der Hülle des Apparats zu entfernen. Für die mittleren Temperaturen benutzte ich siedendes Wasser, und für die hohen siedendes Anilin, das auch eine recht constante Siedetemperatur hat. Gegen die Anwendung des Anilins als constantes Abkühlungsbad für Körper von höherer Temperatur hat Winkelmann³⁾ ein Bedenken erhoben. Die Wand des in Anilin eingetauchten Körpers soll nicht hinreichend schnell die Temperatur des siedenden Anilins annehmen, es soll sich vielmehr eine Grenzschicht von höherer Temperatur bilden. Abgesehen von der Unwahrscheinlichkeit dieser Annahme lassen sich die Versuche, durch welche Winkelmann auf dieses Verhalten schliesst, auch anders erklären, wie ich in einer folgenden Arbeit zeigen werde.⁴⁾

1) Lehnebach, Pogg. Ann. 151. p. 96. 1874.

2) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 364. 1875.

3) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 590. 1876.

4) Die Winkelmann'sche Berechnungweise gilt nämlich nur dann, wenn die strahlende Wärme nicht theilweise von den Gasen absorbiert wird. Bei höheren Temperaturen ist aber auch bei Wasserstoff und Kohlensäure diese Absorption schon bemerkbar. Ich führe dies hier

Dazu kommt, dass Winkelmann diese Beobachtung nur bei der Abkühlung eines mit Wasserstoff umgebenen Thermometers gemacht hat, bei dem in derselben Zeit viel mehr Wärme übergeführt wird als bei den anderen Gasen, und besonders bei blosser Strahlung. Deshalb ist die Anwendung des Anilins für Strahlungsversuche unbedenklich. Zur Controle habe ich den Apparat auch oft bei verschiedenen hohen Temperaturen in das Anilin getaucht, sodass, wenn factisch die Grenzschicht zwischen Glas und Anilin eine höhere Temperatur gehabt hätte als das siedende Anilin, dieses sich in den Abkühlungszeiten hätte zeigen müssen. Die Zeiten blieben aber immer innerhalb der Beobachtungsfehler einander gleich, mochte nun der Apparat bei 280° oder bei 260 oder bei 240° in das Anilin getaucht worden sein. Aus diesen Gründen scheint mir die Anwendung des Anilins unbedenklich. Die erhaltenen Resultate zeigen auch einen vollkommen regelmässigen Verlauf. Die grösste Schwierigkeit liegt in dem Evacuiren des Versuchsgefäßes. Es gehört dazu nicht nur vollkommene Trockenheit des Apparates selbst, sondern auch vollkommene Trockenheit und Sauberkeit der Pumpe und der Verbindungsstücke. Eine Spur von unreinem Quecksilber, das sich bei längerem Gebrauch der Pumpe an einzelnen Stellen derselben absetzt, ist für das vollkommene Evacuiren sehr nachtheilig. Ich erwähne als Beispiel, dass ich nach sorgfältigem Trocknen des Apparats bei 300° und gleichzeitigem Evacuiren, während aber ein geringer Ansatz von unreinem und oxydirten Quecksilber in der Pumpe war, Abkühlungszeiten erhielt, die um fast 4 Proc. kleiner waren als die, welche ich nach frischer Reinigung der Pumpe erhielt. Die Apparate wurden erst mit Luft oder Wasserstoff gefüllt, dann successive weiter ausgepumpt und der Effect des Auspumpens auf die Abkühlung des Thermometers bestimmt. Diese Abkühlung geschieht nämlich durch Strahlung, Wärmeleitung und Strömung.

schon an, weil auch das Resultat der neueren Arbeit von Winkelmann (Wied. Ann. 11. p. 474. 1880), dass Aethylen bei niederem Drucke besser leitet, als bei höherem, sich ebenfalls durch Absorption der strahlenden Wärme erklärt.

Die
die V
mittl
des C
Die S
der A
der r
bei d
damp
davor
hitzen
die A
inner
Es i
dem
aber
die s
allmä
kühl
also
werde
es m
noch
weil
triebe
Quech
wohl

§
zeiten
Die V
Kun
versuc
mome
nicht
Ich
führen

Die Strömung nimmt mit abnehmendem Drucke rasch ab, die Wärmeleitung ist vom Drucke unabhängig, so lange die mittlere Weglänge des Gases nicht mit den Dimensionen des Gefäßes vergleichbar ist, dann nimmt sie rasch ab. Die Strahlung bleibt constant. Es wird also bei fortwährender Abnahme des Druckes schliesslich fast nur der Effect der reinen Strahlung übrig sein. Eine grosse Schwierigkeit bei den Versuchen bieten die minimalen Spuren von Wasserdampf, die an den Wänden des Gefäßes sitzen und sich davon auch loslösen.¹⁾ Es gelingt nur durch starkes Erhitzen des Apparats, den Einfluss des Wasserdampfes auf die Abkühlung zu beseitigen, und auch dann noch ist der innere Zustand der Gefässer kein stabiler, sondern ein labiler. Es ist wohl der grösste Theil des Wasserdampfes, der in dem Gefäss vorhanden ist, durch Auspumpen beseitigt, aber an den Wänden haften immer noch Spuren desselben, die sich dann, wenn der Apparat ausgepumpt stehen bleibt, allmäglich von den Wänden wieder loslösen und die Abkühlungszeit stark beeinflussen. Die Beobachtungen müssen also sofort nach dem Auspumpen des Apparats gemacht werden. Dieser Uebelstand liesse sich nur vermeiden, wenn es möglich wäre, den Apparat während des Auspumpens noch weit höher, bis mindestens zur Rothgluth zu erhitzen, weil dadurch wohl der letzte Rest des Wasserdampfs vertrieben würde. Dies ging natürlich bei Apparaten mit Quecksilberthermometern nicht an, wenn es auch an sich wohl möglich ist, ein Glasgefäß bei Rothgluth zu evakuiren.

§ 3. Einige Vorversuche sollen zeigen, wie die Abkühlungszeiten sich bei immer mehr abnehmendem Drucke verhalten. Die Versuche geben qualitativ dieselben Resultate, wie sie von Kundt und Warburg erhalten sind. Der zu diesen Vorversuchen benutzte Apparat hatte ein cylinderförmiges Thermometergefäß. Es ist mit den gewöhnlichen Manometern nicht möglich, die sehr geringen Drucke numerisch anzugeben. Ich begnüge mich deshalb damit, die Operationen anzu führen, durch welche ich den Druck im Apparat successive

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 198. 1875.

verringerte. Die Gase, welche in die Apparate eingeführt wurden, gingen vorher durch eine Reihe von Trockenröhren, von denen 4 mit Glasperlen, die mit concentrirter Schwefelsäure benetzt waren, und 2 mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt waren.

I. Apparat mit Cylindergefäß.

Vorher mit Wasserstoff gefüllt. Bei 4,5 mm Druck betrug die Abkühlungszeit von 60—20° 107 Secunden. Es wurde dann erst nur mit dem oberen Hahn der Pumpe gearbeitet, dann, wenn durch diesen nichts mehr hindurchging, mit dem zweiten. Dann wurde der Apparat im Oelbad bis ca. 200° erhitzt und dabei fortwährend weiter gepumpt. Die successiven Abkühlungszeiten sind folgende:

$\theta =$	60°	55°	50°	45°	40°	35°	30°	25°	20°
nach drei weiteren Evacuirungen	0	17	35	55	78	103	132	167	209
evacuirt, bis durch Hahn I nichts mehr hindurchging	0	29	63	102	149	203	264	345	452
acht Evacuirungen mit Hahn II	0	31	71	112	166	227	296	388	504
sechs weitere Evacuirungen mit Hahn II	0	41	87	139	203	278	364	473	619
im Oelbad erhitzt und aus- gepumpt	0	48	101	161	229	308	398	516	671

Der Apparat blieb dann 16 Stunden lang evacuirt stehen und gab dann:

$$\begin{array}{cccccccccc} \theta & 60^{\circ} & 55^{\circ} & 50^{\circ} & 45^{\circ} & 40^{\circ} & 35^{\circ} & 30^{\circ} & 25^{\circ} & 20^{\circ} \\ t' & 0 & 42 & 90 & 145 & 209 & 285 & 373 & 486 & 625. \end{array}$$

Derselbe Apparat mit Luft gefüllt, gab bei 12 mm Druck die Abkühlungszeit 343". Dann war:

$\theta =$	60°	55°	50°	45°	40°	35°	30°	25°	20°
nach 15 Evacuirungen	0	27	59	95	137	186	243	317	410
acht Evacuirungen mit Hahn II	0	32	70	117	171	235	311	413	546
zehn weitere Evacuirungen mit Hahn II	0	34	74	124	183	255	341	455	603
im Oelbad evacuirt	0	48	102	161	232	312	410	532	682
14 Stunden später	0	42	92	148	216	295	391	517	678

Die Abkühlungszeiten also, die bei den geringen Drucken von 4,5 und 12 mm sich bei Wasserstoff und Luft um mehr als 300 Proc. voneinander unterscheiden, sind durch das Auspumpen bis auf kaum 2 Proc. einander gleich gemacht, sodass also diese Abkühlungszeiten bis auf wenige Procente allein von der Strahlung herrühren. Zugleich zeigt sich, dass dieser Zustand nur ein labiler ist. Nachdem der Apparat 16 Stunden lang ausgepumpt gestanden hatte, hatte sich die Abkühlungszeit von 671 bis auf 625 Secunden vermindert. Offenbar haben sich allmählich wieder minimale Wasserdampfmengen von den Wänden losgelöst, die dann diese Differenz hervorbringen. Sehr befördert wird diese Loslösung von Theilchen durch nochmalige Erwärmung des evakuierten Gefäßes. Der Apparat wurde gleich nach der letzten Beobachtungsreihe, bei der er 678 Secunden Abkühlungszeit ergeben hatte, im Luftbad auf 160° erwärmt und wieder seine Abkühlung von 60° bis 20° bestimmt. Es ergab sich:

$$\begin{array}{cccccccccc} \theta & = & 60^{\circ} & 55^{\circ} & 50^{\circ} & 45^{\circ} & 40^{\circ} & 35^{\circ} & 30^{\circ} & 25^{\circ} & 20^{\circ} \\ t & = & 0 & 43 & 93 & 149 & 216 & 292 & 382 & 496 & 646. \end{array}$$

Durch kurzes Erwärmen ohne frisches Evacuiren wurde also die Abkühlungszeit um 32 Secunden vermindert. Alle diese Erscheinungen sind zuerst von Kundt und Warburg beobachtet und beschrieben worden. Es ergibt sich daraus, dass man, um die Strahlung bei hohen Temperaturen zu untersuchen, den Apparat beim Evacuiren soweit erhitzen muss, dass seine Temperatur noch über der zu beobachtenden Anfangstemperatur liegt. Da es nun nicht ungefährlich ist, Glasapparate bis 300° im Oelbad oder in einem anderen Flüssigkeitsbad zu erhitzen, so habe ich Sandbäder benutzt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass ich durch fortgesetztes langsames Erwärmen im Sandbad dieselben Abkühlungszeiten erhielt, wie früher. Ich habe dann mit zwei anderen Apparaten die Versuche auch bei höheren Temperaturen angestellt. Zuerst wurde nach jedesmaliger Evacuation die Abkühlung nur in einem Temperaturintervall bestimmt. Für ein anderes Intervall wurde der Apparat von neuem evaciirt. Erst später, als ich die Bedingungen,

bei welchen man die reine Strahlung erhält, genauer kannte, habe ich hintereinander die Abkühlung in den drei Temperaturintervallen bestimmt. Ich führe kurz die Versuche mit einem der beiden Apparate an.

II. Apparat mit Cylindergefäß.

a. Abkühlung in schmelzendem Eis.

ϑ	t Vorher Wasserstoff im Apparat	t Vorher Luft im Apparat	ϑ	t Vorher Wasserstoff im Apparat	t Vorher Luft im Apparat
60°	0	0	35°	250	253
55	40	40	30	332	335
50	81	82	25	429	432
45	130	132	20	547	551
40	185	187			

b. Abkühlung in siedendem Wasser.

160	0	0	135	104	105
155	17	17	130	136	137
150	36	36	125	171	173
145	56	56	120	214	216
140	79	80			

c. Abkühlung in siedendem Anilin (Temperatur 182,7°).

210	0	0	195	—	77
205	24	24	190	107	107
200	50	50			

§ 4. Die definitiven Versuche, welche ermöglichen, die Strahlungsconstanten zu bestimmen, habe ich mit einem Apparat von Geissler's Nachfolger in Bonn ausgeführt. Das Gefäß des Thermometers war kugelförmig und hatte einen Radius von 0,4230 cm. Diese Zahl ist das Mittel aus den mittelst des Kathetometers (0,4239), des Sphärometers (0,4224) und durch Wägung (0,4234) bestimmten Zahlen. Der Stil hatte eine Länge von 15,6 cm und einen Durchmesser von 0,3506 cm. Die Capillare des Thermometers hatte einen Radius von 0,0142 cm. Das Gewicht des Quecksilbers in der Kugel betrug bei 20° 2,2641 gr, das Gewicht der Glaskugel ohne Quecksilber 0,3171 gr. Für diese Bestimmungen wurde der Apparat nach Beendigung der Versuche zerschnitten. Den Wasserwerth der Thermometerkugel direct zu bestimmen, ging wegen des Einflusses des Stils

nicht an. Nimmt man die spezifische Wärme des Quecksilbers constant¹⁾ an = 0,0332 und die des Glases nach den Zahlen von Dulong und Petit²⁾:

zwischen 60° u. 0° = 0,177, 160° u. 100° = 0,188, 240° u. 180° = 0,192,
so wird der Wasserwerth des Thermometers

zwischen 60° u. 0° = 0,13205, 160° u. 100° = 0,13311, 240° u. 180° = 0,13475.

Die bei den höheren Temperaturen ausgeflossene Menge Quecksilber verringert das Gewicht des Quecksilbers, doch verschwindet dieser Fehler gegen die Unsicherheit der spezifischen Wärme des Gases.

Das Thermometerrohr wurde auf sein Caliber untersucht und bis 250° calibrisch gefunden. Es wurden ferner drei Punkte des Thermometers bestimmt, nämlich bei den Temperaturen 0° , 100° und $182,7^{\circ}$. Die Abweichungen wurden durch eine dreigliedrige Formel dargestellt und dann durch die gewöhnlichen Correctionen³⁾ die Temperatur auf das Luftthermometer reducirt. Die angegebenen Zahlen sind immer die reducirten. Ich übergehe die Vorversuche, die Resultate ergaben, die bis auf 2—3 Proc. an die definitiven heranreichten.

Für die definitiven Versuche wurde die Pumpe wieder vollständig auseinander genommen, gereinigt und getrocknet. Die Evacuation wurde dann nach dem angegebenen Verfahren ausgeführt, wobei der Apparat 6—8 Stunden lang im Sandbad bis über 300° erhitzt wurde. Die Abkühlungszeiten wurden mit einem Chronometer gezählt. Da nur ganze Secunden gezählt wurden, so werden von den angegebenen Zahlen einige etwas zu gross und die darauf folgenden etwas zu klein sein. Im Gesamtresultat ändert dies natürlich nichts. Der Apparat wurde evaciirt von der Pumpe getrennt und dann successive in siedendes Anilin, in siedendes Wasser und in schmelzendes Eis getaucht und jedesmal die Abkühlungszeit bestimmt. Die Resultate, auf die ich nachher eine Berechnung der Strahlungsconstante stützen werde, sind folgende:

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 159. p. 152. 1876.

2) Dulong und Petit, Ann. de chim. et de phys. 7. (1). p. 148. 1817.

3) Kohlrausch, Leitfaden der pract. Physik. p. 68.

a. Abkühlung in siedendem Anilin (Temperatur 182,7°).

Vorher Wasserstoff im Apparat.

ϑ	235,6°	230,9°	226,2°	221,4°	216,7°	211,9°	207,2°	202,4°
t sec	0	11	24	40	57	76	99	128

Vorher Luft im Apparat.

ϑ	235,6°	230,9°	226,2°	221,4°	216,7°	211,9°	207,2°	202,4°
t	0	11	24	40	57	76	99	128

b. Abkühlung in siedendem Wasser.

Vorher Wasserstoff im Apparat.

ϑ	163,6°	158,7°	153,8°	148,8°	143,9°	138,9°	134,0°	129,0°	124,0°
t	0	17	36	58	83	110	142	179	224

Vorher Luft im Apparat.

ϑ	163,6°	158,7°	153,8°	148,8°	143,9°	138,9°	134,0°	129,0°	124,0°
t	0	18	37	57	81	108	139	175	219

c. Abkühlung in schmelzendem Eis.

Vorher Wasserstoff im Apparat.

ϑ	63,0°	57,8°	52,6°	47,4°	42,2°	37,0°	31,7°	26,5°	21,2°
t	0	41	88	143	204	275	356	454	587

Vorher Luft im Apparat.

ϑ	63,0°	57,8°	52,6°	47,4°	42,2°	37,0°	31,7°	26,5°	21,2°
t	0	43	89	140	195	267	346	441	581

Ich will zur Vergleichung hier noch die Zahlen hersetzen, welche die Abkühlungszeit des Thermometers angeben, wenn es mit Luft oder mit Wasserstoff umgeben war. p bedeutet den Druck des Gases:

225°—200°			160°—120°			60°—20°		
	p	t		p	t		p	t
Luft . .	120	75	33	141	9	267		
Wasserstoff	180	27	103	46	22	65		

Die Abkühlungszeiten differieren also bei Drucken bis zu 100 mm um 300 bis 400 Proc., nach dem Auspumpen dagegen um 0 bis 2 Proc. Die angegebenen Zahlen geben mithin die Zeiten an, in welchen sich das Thermometer durch Wärmestrahlung allein, bis auf wenige Procente, um die angegebene Anzahl von Graden abkühlt. Der Einfluss des Stils, der bei Thermometern mit dickem Stil wohl bemerkbar war, machte sich bei diesem Thermometer nicht geltend. Die

Abkühlungszeiten blieben innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler dieselben, mochte nun blos die Kugel in das Bad eingetaucht sein, oder die Kugel mit einzelnen Theilen des Stils, oder endlich mit dem ganzen Stil bis über die Einschmelzung.

§ 5. Um das Gesetz zu finden, nach welchem die Strahlung mit der Temperatur wächst, hätten die Beobachtungen in der Weise geschehen müssen, dass der Apparat von 300° an sofort in schmelzendes Eis getaucht worden wäre, und dass dann die Abkühlungszeiten in dem ganzen Intervall von $300^{\circ} - 0^{\circ}$ gemessen worden wären. Dies lässt sich natürlich mit Apparaten aus Glas nicht ausführen, und deshalb lässt sich auch aus den angegebenen Beobachtungsreihen allein ein Gesetz nicht ableiten. Ich habe aber diese Zahlen zuerst zur Prüfung des Dulong-Petit'schen Gesetzes verwendet. Dieses Gesetz sagt aus, dass die durch Strahlung von der Flächeneinheit einer Substanz abgegebene Wärmemenge Q sich ergibt aus:

$$Q = m(1,0077)^{\vartheta} = ma^{\vartheta},$$

wo ϑ die Temperatur in Celsiusgraden und m eine für jeden bestimmten Körper constante Zahl ist. Ist c der Wasserwerth des Thermometers, r sein Radius, so ist die in der Zeit dt abgegebene Wärmemenge $-cd\vartheta$, und diese ist nach dem Gesetz von Dulong-Petit gleich $4\pi r^2 m(a^{\vartheta} - a^{\vartheta_0})$, wo ϑ_0 die Temperatur des Bades bedeutet. Es ist also:

$$-cd\vartheta = 4\pi r^2 ma^{\vartheta_0}(a^{\vartheta} - a^{\vartheta_0} - 1) dt$$

Aus dem Integral dieser Gleichung ergibt sich zur Berechnung von m , wenn mit $[\ell]$ die Differenz der Abkühlungszeiten zwischen je 5° bezeichnet wird:

$$\frac{4\pi r^2}{c} = \frac{1}{[\ell]} \frac{1}{a^{\vartheta_0} \log \text{nat } a} \left(\log \text{nat} \frac{e^{(\vartheta_1 - \vartheta_0) \log \text{nat } a} - 1}{e^{(\vartheta_2 - \vartheta_0) \log \text{nat } a} - 1} - (\vartheta_1 - \vartheta_2) \log \text{nat } a \right).$$

Darin wird durch den Index 1 immer die höhere, durch den Index 2 immer die niedere Temperatur bezeichnet. Ich habe so aus den drei Beobachtungsreihen m berechnet, bezogen auf Gramm, Centigrade, Quadratcentimeter, Secunde. Aus dem Mittelwerthe von m habe ich dann die Zeiten τ zurückberechnet. Diese Zahlen stehen in der Column „ τ berechnet“.

I.

ϑ	[t]	$m \cdot \frac{4\pi r^2}{c_0}$	τ beobachtet	τ berechnet	Differenz
63,0	—	—	0	0	± 0
57,8	41	0,2150	41	42,16	- 1,16
52,6	47	0,2101	88	89,37	- 1,37
47,4	55	0,2025	143	142,63	+ 0,47
42,2	61	0,2087	204	203,50	+ 0,50
37,0	71	0,2066	275	273,66	+ 1,34
31,7	81	0,2161	356	357,35	- 1,35
26,5	96	0,2174	454	457,13	- 3,13
21,2	135	0,1975	587	584,60	+ 2,40

Mittel 0,2093.

Daraus ergibt sich im Mittel $m = 0,01253$,
mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,000097$.

II.

ϑ	[t]	$m \cdot \frac{4\pi r^2}{c_1}$	τ beobachtet	τ berechnet	Differenz
163,6	—	—	0	0	± 0
158,7	17	0,2234	17	16,97	+ 0,03
153,8	19	0,2226	36	35,87	+ 0,13
148,8	22	0,2192	58	57,42	+ 0,58
143,9	25	0,2137	83	81,27	- 1,73
138,9	27	0,2309	110	109,13	+ 0,87
134,0	32	0,2205	142	140,64	+ 1,46
129,0	37	0,2309	179	178,81	+ 0,19
124,0	45	0,2301	224	225,07	- 1,07

Mittel 0,2239.

Daraus ergibt sich im Mittel $m = 0,01381$,
mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,000088$.

III.

ϑ	[t]	$m \cdot \frac{4\pi r^2}{c_2}$	τ beobachtet	τ berechnet	Differenz
235,6	—	—	0	0	± 0
230,9	11	0,2232	11	11,34	- 0,34
226,2	13	0,2116	24	24,04	- 0,04
221,4	16	0,1996	40	38,79	+ 1,21
216,7	17	0,2126	57	55,48	+ 1,52
211,9	19	0,2256	76	75,27	+ 0,73
207,2	23	0,2228	99	98,93	+ 0,07
202,4	29	0,2218	128	128,63	- 0,63

Mittel 0,2167.

Daraus ergibt sich im Mittel $m = 0,01353$,
mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,000142$.

Die Zahlen m also, die nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz constant sein sollen, weichen in den Mittelwerthen der einzelnen Reihen um ca. 10 Proc. von einander ab. Es lassen sich also die beobachteten Zahlen nicht innerhalb der Beobachtungsfehler durch das Dulong- und Petit'sche Gesetz darstellen, und es muss damit wohl die Dulong-Petit'sche Formel auch für niedere Temperaturen aufgegeben werden. Für höhere Temperaturen ist sie schon lange als unbrauchbar erkannt worden.

§ 6. Ich habe sodann versucht, die Beobachtungen durch das von Stefan neuerdings für die Strahlung aufgestellte Gesetz darzustellen. Nach diesem Gesetz ist die durch Strahlung ausgegebene Wärmemenge:

$$Q = \sigma T^4,$$

wo T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers bedeutet. Für die vorliegenden Beobachtungen hat man dann die Differentialgleichung:

$$-cdT = 4\pi r^2 \sigma (T^4 - T_0^4) dt,$$

wo T_0 die absolute Temperatur des Bades ist. Bezieht sich wieder der Index 1 auf die höhere, der Index 2 auf die niedere Temperatur, so hat man zur Berechnung von σ folgende Integralformel:

$$\frac{\sigma \cdot 16 r^2 \pi}{c} = \frac{1}{[t] \cdot T_0^3} \left[\log \operatorname{nat} \frac{(T_1 - T_0)(T_2 + T_0)}{(T_1 + T_0)(T_2 - T_0)} - 2 \arctg \frac{T_1 - T_2}{T_0 + \frac{T_1 T_2}{T_0}} \right].$$

Nach dieser Formel habe ich aus den obigen Beobachtungen σ von 5 zu 5 Grad berechnet. Aus dem Mittelwerth von σ in jeder einzelnen Reihe habe ich dann die $[t]$ zurückberechnet. Die daraus sich ergebenden ϑ (die Seiten) stehen unter der Rubrik „ ϑ berechnet.“

In diese Rückberechnung geht der etwas unsichere Wasserwerth des Thermometers nicht ein:

I.

<i>T</i>	[<i>t</i>]	ϑ beobachtet	ϑ berechnet	Differenz	$\sigma \cdot \frac{16r^2\pi}{c_0} \cdot 10^{11}$
336,0	—	0	0	± 0	—
330,8	41	41	41,35	— 0,35	7,465
325,6	47	58	87,85	— 0,15	7,323
320,4	55	143	140,66	+ 2,34	7,107
315,2	61	204	200,74	+ 3,26	7,298
310,0	71	275	271,24	+ 3,76	7,349
304,7	81	356	356,39	— 0,39	7,781
299,5	96	454	457,97	— 9,97	7,833
294,2	135	587	587,49	— 0,49	7,101

Mittel $7,407 \cdot 10^{-11}$.

Daraus ergibt sich $\sigma = 1,086 \cdot 10^{-12}$ Gramm Centigrade
Centim.² Secunde
mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,0096 \cdot 10^{-12}$.

II.

<i>T</i>	[<i>t</i>]	ϑ beobachtet	ϑ berechnet	Differenz	$\sigma \cdot \frac{16r^2\pi}{c_1} \cdot 10^{11}$
436,6	—	0	± 0	± 0	—
431,7	17	17	17,06	— 0,06	7,134
426,8	19	36	35,97	+ 0,03	7,076
421,8	22	58	57,55	+ 0,45	6,971
416,9	25	83	81,41	+ 1,59	6,785
411,9	27	110	109,21	+ 0,79	7,319
407,0	32	142	140,72	+ 1,28	6,998
402,0	37	179	178,76	+ 0,24	7,308
397,0	45	224	224,92	— 0,92	7,292

Mittel $7,110 \cdot 10^{-11}$.

Daraus ergibt sich $\sigma = 1,057 \cdot 10^{-12}$ Gramm Centigrade
Centim.² Secunde
mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,0065 \cdot 10^{-12}$.

III.

<i>T</i>	[<i>t</i>]	ϑ beobachtet	ϑ berechnet	Differenz	$\sigma \cdot \frac{16r^2\pi}{c_2} \cdot 10^{11}$
508,6		0	± 0	± 0	—
503,9	11	11	11,44	— 0,74	7,588
499,2	13	24	24,24	— 0,24	7,188
491,4	16	40	39,06	+ 0,94	6,758
489,7	17	57	55,72	+ 1,28	7,159
484,9	19	76	75,61	+ 0,39	7,638
480,2	23	99	98,90	+ 0,10	7,409
475,4	29	128	128,30	— 0,90	7,398

Mittel $7,305 \cdot 10^{-11}$.

Daraus ergibt sich $\sigma = 1,055 \cdot 10^{-12}$ Gramm Centigrade
Centim.² Secunde
mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm 0,012 \cdot 10^{-12}$.

Die drei berechneten Werthe von σ weichen um 2,7% voneinander ab und auffälliger Weise ist gerade der Werth bei der Mitteltemperatur am kleinsten. Jedenfalls sind die Beobachtungen in erheblich besserer Uebereinstimmung mit dem Stefan'schen Strahlungsgesetz als mit dem von Dulong u. Petit, und man kann wohl sagen, dass in dem Temperaturintervall von 0° bis 250° Celsius die Strahlung mit grosser Annäherung proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur geht. Der Proportionalitätsfactor σ ist dann diejenige Wärmemenge, welche von einem Quadratcentimeter einer Substanz von -272° C in einer Secunde gegen einen Raum von der absoluten Temperatur 0 (-273° C) ausgestrahlt wird. Mittelst der Methode der kleinsten Quadrate habe ich aus allen Beobachtungen zusammen σ für Glas berechnet. Es ergibt

$$\text{sich daraus: } \sigma = 1,0846 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2 \text{ Secunden.}}$$

Berechnet man mit diesem Werthe von σ die Beobachtungen rückwärts, so findet man Abweichungen, die bei den niederen Temperaturen höchstens 4 Secunden betragen, bei den hohen Temperaturen sich unterhalb einer Secunde halten, bei den mittleren aber, wie vorauszusehen war, bis auf 3 Secunden gehen, aber immer nach derselben Seite zu liegen. Ich führe an, dass bei dem langsamten Durchgange des Quecksilberfadens durch die Theilstriche der Scala Beobachtungsfehler von 3—4 Secunden nicht ausgeschlossen sind. Man erkennt auch, dass die nach dem Stefan'schen Gesetz rückberechneten Zahlen sich den beobachteten besser anschliessen, als die aus der Dulong-Petit'schen Formel zurückberechneten. Woher aber die constante kleine Abweichung bei den mittleren Temperaturen herröhrt, habe ich nicht ermitteln können. Es kann wohl sein, dass die Intensität der Strahlung zwar mit steigender Temperatur wächst, dass sie aber für die verschiedenen Wärmefarben verschieden wächst, und dass aus einer solchen kleinen Abweichung auch die beobachtete Differenz herröhrt.

Eine weitere Probe für die Beobachtungen bietet die Lehnebach'sche Bestimmung der Wärmemenge, welche von

Glas bei 100° mehr ausgestrahlt wird als bei 0° . Lehnebach¹⁾ fand dafür im Mittel:

$$h_{100} - h_0 = 0,0152$$

auch auf Secunde und Centimeter bezogen.

Dieselbe Grösse ergibt sich aus dem obigen Werthe von σ :

$$h_{100} - h_0 = \sigma ((373)^4 - (273)^4) = 0,0150.$$

Diese Probe beweist allerdings nichts für das Stefan'sche Gesetz, sondern nur etwas für die Richtigkeit der Beobachtungen. Denn auch nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz ergibt sich aus dem Mittelwerth $m = 0,01329$ die Grösse:

$$h_{100} - h_0 = 0,01329 (a^{100} - 1) = 0,0153$$

in Uebereinstimmung mit der Lehnebach'schen Zahl. Ich führe noch an, dass ich versucht habe, aus den obigen Beobachtungsreihen selbst diejenige Potenz der absoluten Temperatur zu bestimmen, der die Strahlung proportional geht. Setzt man nämlich unbestimmt:

$$Q = \sigma (T^x - T_0^x),$$

so kann man, wenn man kleine Temperaturintervalle nimmt, daraus Werthe von x finden. Diese Werthe schwanken aber wegen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler stark hin und her. Im allgemeinen liegen sie wohl um den Werth $x = 4$ herum. Ein Fehler von 1 Secunde kann aber schon den Werth bis auf 2 herunter, oder auf 6 heraufrücken lassen, sodass eine sichere directe Bestimmung des x nicht wohl ausführbar ist.

§ 7. Ich will hier noch die Berechnung der Beobachtung folgen lassen, welche Kundt und Warburg²⁾ über die Strahlung angestellt haben. Der Wasserwerth ihres Thermometers ist allerdings nicht genau bekannt; die dort berechnete Zahl $c_0 = 0,15663$ ist vermutlich etwas zu klein, da die grössere specifische Wärme des Glases nicht in Rechnung gezogen ist. Aus den angegebenen Zahlen berechnet sich σ folgendermassen:

1) Lehnebach, Pogg. Ann. 151. p. 109. 1874.

2) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 207. 1878.

T	[t]	θ beobachtet	θ berechnet	Differenz	$\sigma \frac{16r^2\pi}{c_0} \cdot 10^{11}$
332,3		0	0	0	
327,3	43	43	44,30	-1,90	7,552
322,4	48	91	92,38	-1,38	7,442
317,4	53	144	148,54	-4,54	7,797
312,5	62	206	209,28	-3,28	7,483
307,6	70	276	278,84	-2,84	7,862
302,7	88	359	359,93	-0,93	7,679
297,7	102	461	458,92	+2,08	7,725
292,6	127	588	584,57	+3,43	7,892

Mittel: $7,679 \cdot 10^{-11}$

Aus dem Mittelwerthe und dem angegebenen Werthe von c_0 und r berechnet sich $\sigma = 1,1126 \cdot 10^{-12}$, mit dem wahrscheinlichen Fehler $0,0067 \cdot 10^{-12}$, was bis auf 3% an die obigen Zahlen hinreicht. Durch einen grösseren Werth von c_0 wird auch σ noch etwas grösser werden. Der Werth von σ wird um so kleiner, je grösser die beobachtete Abkühlungszeit ist. Nachdem so das absolute Emissionsvermögen des Glases zwischen 0 und 250° bestimmt ist, könnte aus den relativen Zahlen für das Emissionsvermögen dasselbe auch für eine Reihe anderer Körper angegeben werden. Eine solche Bestimmung hat aber nur hypothetischen Werth, so lange nicht gezeigt ist, dass auch für andere Stoffe das Stefan'sche Strahlungsgesetz innerhalb der Beobachtungsfehler gültig ist. Das einfachste Mittel dafür ist die Beobachtung der Abkühlung eines versilberten Thermometers, eine Untersuchung, die ich noch auszuführen die Absicht habe.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung sind folgende:

- 1) Die Dulong-Petit'sche Formel für die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur ist nicht in genügender Uebereinstimmung mit der Erfahrung.
- 2) Das Stefan'sche Strahlungsgesetz schliesst sich bei Temperaturen zwischen 0° und 250° den Beobachtungen besser an als die Dulong-Petit'sche Formel und kann für dieses Intervall als einfacherster Ausdruck der Beobachtungen gelten.

3) Mit Zugrundelegung des Stefan'schen Gesetzes ist das absolute Emissionsvermögen — d. h. diejenige Wärmemenge, welche in einer Secunde von einem Quadratcentimeter eines auf der Temperatur -272° C befindlichen Körpers gegen einen Raum von der absoluten Temperatur 0° (-273° O) gestrahlrt wird — für Glas:

$$\sigma = 1,0846 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2 \text{ Secunde.}}$$

4) Die aus den Beobachtungen unter Zugrundelegung des Stefan'schen oder des Dulong-Petit'schen Strahlungsgesetzes berechnete Wärmemenge, welche von Glas bei 100° mehr ausgestrahlrt wird als bei 0° , stimmt mit der von Lehnebach direct beobachteten überein.

Phys. Inst. d. Univers. Strassburg i. E., Juli 1880.

XIII. Ueber Anlassen des Stahls und Messung seines Härtezustandes; von Dr. V. Strouhal und Dr. C. Barus.

(Vorgetragen in der VIII. Sitzung der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg am 24. April und in der IV. Sitzung der chemischen Gesellschaft in Würzburg, am 7. Juni 1880.)

Inhalt: I. Einleitung. — II. Härtungsverfahren. — III. Bestimmung der thermoelectricischen Stellung. — IV. Bestimmung des galvanischen Leitungswiderstandes. — V. Allgemeine Resultate der Härtung. — VI. Anlassen in Leinölbäd. — VII. Bedeutung der Einwirkungsdauer der Anlassstemperatur. — VIII. Anlassen in Methylalkoholdampf. — IX. Anlassen in Wasserdampf. — X. Anlassen in Anilindampf. — XI. Anlassen in Bleibäd. — XII. Allgemeine Resultate des Anlassens. — XIII. Verhalten der bei bestimmter Temperatur angelassenen Stahldrähte tieferen und höheren Temperaturen gegenüber. — XIV. Verhalten ausgeglühter Stahldrähte. — XV. Beziehung zwischen galvanischem Leitungswiderstand des Stahls und dessen thermoelectricischer Stellung. — XVI. Fehlerquellen. — XVII. Schluss.

I. Einleitung.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit war es unsere Absicht, den Zusammenhang zwischen dem permanenten Magnetismus des Stahles und dessen Härtezustande einer neuen

Untersuchung zu unterziehen. Geleitet wurden wir zu dieser Absicht durch die Ergebnisse einer früheren von C. Barus¹⁾ angestellten Untersuchung, aus welcher hervorgeht, dass als Maass des Härtezustandes des Stahles sowohl dessen thermoelectrisches Verhalten als auch sein galvanischer Leitungswiderstand in vorzüglicher Weise verwendbar ist. Demgemäß lag es in unserem Plan, vor allem durch Härteln und Anlassen von Stahldrähten recht verschiedene Härtegrade herzustellen und dadurch ein Material uns zu verschaffen, wie es für jene Untersuchung wünschenswerth erschien.

Im Verlaufe der Arbeit nahm indessen das Verhalten des Stahles beim Härteln und Anlassen im Zusammenhange mit dessen thermoelectricischer Stellung und galvanischem Leitungswiderstande so sehr unser Interesse in Anspruch, dass es uns lohnend erschien, bei diesen Beziehungen länger als beabsichtigt war, zu verweilen, um so mehr, als sich im Verlaufe der Untersuchung Analogien ergaben, die es möglich machten, den Gegenstand von einem allgemeinern Gesichtspunkte aus zu erfassen. So viel gleich im voraus zur richtigen Beurtheilung der ganzen Anlage der Arbeit.

Die zur Untersuchung gewählten Stahldrähte, in der Dicke zwischen 0,3 mm und 1,0 mm variirend und (angeblich) derselben Stahlsorte („englischer Silberstahl“) angehörig, wurden durch Vermittelung von H. E. Hartmann von der Fabrik M. Cooks Brothers in Sheffield und Manchester bezogen. Bei der grossen Mannichfaltigkeit verschiedener Stahlsorten schien es uns von besonderer Wichtigkeit zu sein, die Untersuchung zunächst bei einer und derselben Stahlsorte durchzuführen.

Die Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt. Mit besonderer herzlicher Dankbarkeit gedenken wir der freundlichen Unterstützung, die uns von Hrn. Prof. F. Kohlrausch mit Rath und That jederzeit zu Theil geworden.

1) C. Barus, *Wied. Ann.* 7. p. 338. 1879.

II. Härtungsverfahren.

Bei der grossen Menge von Stahldrähten, die wir zu härten hatten, mussten wir ganz besonders darauf bedacht sein, einen Apparat zu construiren, der möglichst bequem und rasch zu arbeiten gestattete. Derselbe bewährte sich in vorzüglicher Weise in folgender Form:

A (Taf. VIII Fig. 4) ist eine (90 mm lange) aus dichtem Holz (Buxbaum) gedrehte und in ein festes, in der Mitte durchbohrtes Stativ *S* leicht von oben (mittelst Bajonnetverschluss) anzubringende cylindrische Hülse. In die nach unten gekehrte, breitere (30 mm) Bohrung passt dicht ein Wasserhahn, der durch starken Schlauch mit einer Wasserleitung communicirt; in die nach oben gekehrte engere (15 mm) Bohrung wird eine (etwa 300 mm lange), den zu härtenden Draht einschliessende Glasröhre eingesetzt. Ausser diesen beiderne ineinander übergehenden Bohrungen in ihrer Axenrichtung hat die Hülse noch senkrecht zur Axe eine Bohrung, in welche ein (5 mm dicker) Stahlstab *B* dicht eingesetzt werden kann.

Der zu härtende Draht wird durch zwei Klemmen gefasst, die zugleich mit den Zuleitungsdrähten der Batterie in folgender Weise in Verbindung gesetzt werden können.

Die untere Klemme hat eine Längs- und eine Querbohrung. Man klemmt zuerst in der erstern den Draht fest, steckt denselben von unten in die auf die Hülse aufgesteckte Glasröhre ein, schiebt dann in die seitliche Bohrung der Hülse den Stahlstab durch die Querbohrung der Klemme durch und klemmt von unten fest. Die Centrirung geschieht durch Verschieben und Drehen des Stahlstabes.

Darauf wird die Hülse mit der Glasröhre und dem Draht in das Stativ eingesetzt, der Wasserhahn von unten eingesteckt und sodann der Draht oben, wo er aus der Glasröhre herausragt, durch eine zweite Klemme gefasst. Diese sitzt an einer Feder *C*, die an dem Stativ verschoben werden kann und zur Spannung des Drahtes dient. Durch Anwendung dieser Feder, die sich in der aus der Taf. VIII Fig. 4 ersichtlichen parallelepipedischen Form am besten bewährt hat, bleiben die Drähte nach dem Ablöschen gerade. Die Cen-

tirung des Drahtes in der Glasröhre von oben geschieht leicht durch Verstellen der Feder *C*. An diese und an den Stahlstab *B* werden schliesslich durch Klemmen die Zuleitungsdrähte der galvanischen Batterie angesetzt.

Zur Vermeidung der Oxydation des Drahtes während des Glühens wurde durch die Glasröhre ein Strom trockener Kohlensäure hindurchgeleitet. Zu dem Zwecke hat der Wasserhahn — nach dem Princip des Senguerd'schen Hahnes — nebst seiner Hauptbohrung noch eine enge, von aussen eintretende Nebenbohrung, durch welche ein trockener Kohlensäurestrom in die Glasröhre eintritt. In bekannter Weise ist dann je nach der Stellung des Hahnes entweder die Kohlensäure oder die Wasserleitung abgesperrt.

Bei dem starken Wasserdruck, mit dem wir arbeiten mussten, erwies sich als sehr störend der Umstand, dass beim Öffnen des Hahnes das Wasser zu allererst stark spritzend einzelne Theile des glühenden Drahtes früher ablöschte, bevor der ganze Draht von der Hauptmasse des Wassers ereilt wurde. Wir benutzten deshalb noch einen zweiten in der Wasserleitung befindlichen Hahn in der Weise, dass zuerst einer von uns den ersten Hahn um 90° gedreht — wodurch die Kohlensäure abgesperrt wurde, wobei aber das Wasser, durch den Luftdruck getragen, ruhig blieb — dann sofort den electricischen Strom unterbrochen hatte, wobei der andere von uns gleichzeitig den zweiten Wasserhahn rasch aufmachte. Das Wasser stürzte dann, die Glasröhre gleichmässig ausfüllend, sehr rasch hinauf, um so rascher, als der Wasserdruck stark und der Querschnitt des Wasserleitungsrohres im Vergleich zum Querschnitt der Glasröhre bedeutend grösser war.

Ohne Zweifel ist gerade dieser Umstand für das Härteln des Stahles von ganz wesentlicher Bedeutung. Bei erster Berührung des Wassers mit dem glühenden Stahl würde sich bei geringer Strömungsgeschwindigkeit des Wassers eine den Stahl schützend einhüllende Dampfschicht bilden, die das rasche Abkühlen und dadurch auch das Härteln hindern würde. Ist aber die Strömung des einstürzenden Wassers stark und heftig, so wird diese Dampfschicht bei ihrer Bildung sofort

mitgerissen, und neue Schichten des Wassers treten kühlend stets mit Stahl in Berührung.

Das Springen der dünnwandigen Glasröhre trat selten ein, da wir zur Vermeidung stärkerer Erwärmung den Draht nicht länger glühen liessen als gerade nothwendig war.

Das jedesmalige Auseinandernehmen und Trocknen einzelner Theile des Apparates nach jedem Versuch nimmt allerdings Zeit und Mühe in Anspruch. Trotzdem spricht für die Zweckmässigkeit des Apparates der Umstand, dass wir bei späteren Versuchen in einem Zeitraum von etwa 5 Stunden bequem 50 bis 60 Drähte gehärtet haben. Von den sämmtlichen Drähten, deren Anzahl gegen 180 stieg, wurden für definitive Bestimmungen nur die aus den letzten Härtungsversuchen hervorgegangenen gewählt. Die Endstücke wurden so weit abgebrochen als nöthig schien, um den übrig bleibenden mittlern Theil des Drahtes für homogen gehärtet halten zu dürfen. In welcher Weise die Drähte auf ihre Homogenität geprüft wurden, soll später ausführlicher besprochen werden.

Als Stromquelle wurde eine Säule von 20 bis 30 grossen Bunsen'schen Bechern gebraucht. Je nach dem galvanischen Widerstand der zu härtenden Drähte wurden dann diese entweder alle hintereinander oder in einzelnen Gruppen nebeneinander verwendet. In letzterer Beziehung hat die Erfahrung gelehrt, dass man diese Gruppen sowohl der Anzahl als auch der Zusammensetzung der in denselben zusammengefassten Elemente nach ganz gleich halten muss, da sonst ein Strom durch die Batterie selbst circulirt, durch den die Kohlen angegriffen und zu einem pulverigen Brei aufgelöst werden.

III. Bestimmung der thermoelectricischen Stellung.

1. Thermoelement. Die thermoelectriche Stellung der untersuchten Stahldrähte bezogen wir auf einen bestimmten Normaldraht. Als solchen wählten wir einen Silberdraht, den wir aus galvanisch reducirtem Silber in zwei Exemplaren gezogen haben. Aus Gründen praktischer Natur wurde jedoch dieser Normaldraht nicht direct sondern indirect verwendet,

indem wir die Stahldrähte zunächst mit einem Kupferdraht gegebener Sorte combinirten dessen Stellung gegen unsren Normaldraht wir durch wiederholte Versuche sehr sorgfältig bestimmt hatten, und dann die beobachtete thermoelectriche Kraft Stahl-Kupfer auf solche Stahl-Silber umrechneten.

Das Thermoelement selbst bewährte sich nach manchen Abänderungen in vorzüglicher Weise in der durch Taf. VIII Fig. 5 schematisch dargestellten Anordnung.

S_1 und S_2 sind zwei doppelt tubulirte Glasballons von etwa je 1 Liter Gehalt. Dieselben werden auf schlecht leitende Unterlagen in der Weise aufgestellt, dass die Tubuli A und B horizontal, die beiden anderen vertical zu stehen kommen. Die horizontalen Tubuli werden mit gut schliessenden Korken versehen, in welche wasserdicht eine Glasröhre cd eingesetzt ist. Die Glasballons werden dadurch zusammengehalten, und zwar in Entfernnungen, die beliebig, je nach Länge des zu untersuchenden Drahtes gewählt werden konnten. Der letztere wurde nun durch die Glasröhre durchgesteckt und diese selbst durch zwei kleine, mit feinen Bohrungen für den Draht versehene Korke verschlossen. Auf diese Weise wurde der Zweck erreicht, sehr dünne oder sehr spröde und darum leicht zerbrechliche Drähte hinreichend zu schützen. Die als Pole des Elementes dienenden überspontenen Kupferdrähte h und k wurden durch die dicken Korke durchgeführt und in diesen ein für allemal eingekittet.

Das Zusammensetzen des Elementes erfolgte nun in der Weise, dass zunächst der Stahldraht durch die Glasröhre und die kleinen Korke durchgesteckt und die Glasröhre mit diesen verschlossen wurde. Sodann wurden die freien Enden der Kupferdrähte mit den Enden der Stahldrähte durch flache Klemmschrauben verbunden oder nach Umständen angelöhet und schliesslich an die grossen Korke die Ballons angesetzt. Man füllte dann die letzteren mit destillirtem Wasser und zwar den einen von Zimmertemperatur, schützte den letztern durch Einhüllen mit Tüchern etc. vor Wärmeverlust und setzte schliesslich durch die verticalen Tubuli zwei vorher mit einem Normalthermometer verglichene Thermometer ein, deren Stand bei den Beobachtungen, nach vorhergegangenem

fleissigem Rühren des Wassers, mit Fernrohr abgelesen wurde. Die Glasmöhre enthält noch bei n eine kleine Bohrung, die der in der Röhre eingeschlossenen und zum Theil durch warmes Wasser des einen Ballons sich ebenfalls erwärmenden Luft den Austritt gestattet.

2. Bestimmungsmethode. Die Bestimmung der electromotorischen Kraft des Thermoelementes [in der Einheit Siemens \times Weber] wurde nach folgendem Verfahren im compensirten Zustande ausgeführt. Ist (Taf. VIII Fig. 6) E das compensirende Element (ein Daniell), e das compensirte (das Thermoelement), ferner W der Widerstand auf dem Wege AEB , w der Widerstand auf dem Wege AMB , so gilt, wenn der Strom in dem Zweige AeB , in welchem auch das Galvanoskop S eingeschaltet ist, gleich Null wird, die Beziehung:

$$\frac{e}{E} = \frac{w}{W+w}$$

Bei unseren Versuchen war im äussersten Falle:

$$\frac{w}{W} = \frac{5}{10000}.$$

Es tritt somit bei hinreichender Genauigkeit an Stelle der obigen die einfachere Beziehung:

$$\frac{e}{E} = \frac{w}{W}.$$

Beide Widerstände w und W wurden durch zwei Siemens'sche Rheostaten dargestellt. Die Widerstände der Verbindungsdrähte sowie der innere Widerstand des Daniell'schen Elements kamen nicht in Betracht. Bei W konnte man hinauf bis 30 000, bei w hinunter bis 0,1 S.-E.

Um von den Schwankungen in der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes, welche, wie bekannt, je nach der Zusammensetzung desselben und der Dauer der Verwendung keineswegs unbedeutend sind, vollständig unabhängig zu sein, wurde die electromotorische Kraft des Elementes vor und nach jeder Beobachtung besonders bestimmt. Zu dem Zwecke konnte in den Stromkreis $EAMB$ mittelst eines Stromschlüssels die Leitung zu einem Wiedemann'schen Galvanometer eingeschaltet werden, dessen Reductionsfactor A vorher ermittelt worden war. Man unterbrach die Leitung

in dem Zweige *ASB*, schaltete den Widerstand *w* aus und *W* ein, schloss den Stromkreis *EAMB* und beobachtete den Ausschlag *n* des Galvanometers.

Es ist dann: $E = AWn$.

In der Regel wurde $W = 20\,000$ S.-E. gewählt, dem Widerstände entsprechend, bei welchem etwa das Element zum Compensiren thatsächlich verwendet wurde.

Die Bestimmung des Reductionsfactors *A* des Galvanometers wurde mit Hülfe einer Tangentenboussole von bekanntem (aus den Dimensionen und der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus berechnetem und durch volta-metrische Bestimmungen controlirtem) Reductionsfactor *C* ausgeführt. Die Anordnung ist durch Taf. VIII Fig. 7 schematisch dargestellt. *E* ist das Daniell'sche Element, *T* die Tangentenboussole, *G* das Spiegelgalvanometer. Ist *w* der Widerstand, *i* die Stromstärke im Zweige *AMB*, *W* der Widerstand, *J* die Stromstärke im Zweige *AGB*, so ist:

$$JW = iw,$$

daher:

$$\frac{J}{J+i} = \frac{w}{W+w}.$$

Nun ist an der Tangentenboussole¹⁾:

$$J + i = Ctg \varphi [1 + f(\varphi)],$$

und am Galvanometer:

$$J = An;$$

daher:

$$An = \frac{w}{W+w} Ctg \varphi [1 + f(\varphi)].$$

Durch geeignete Wahl der Widerstände *w* und *W* konnte man sowohl am Galvanometer wie an der Tangentenboussole passenden Ausschlag erhalten. Zur Controle wurde die Bestimmung des Reductionsfactors *A* oft wiederholt.

3. Beobachtung. Die wirkliche Anordnung des Versuches, so wie sie durch Taf. VIII Fig. 8 dargestellt wird, weicht von der bisher beschriebenen schematischen blos durch zweckmässige Verwendung der Stromwender und Stromunterbrecher ab.

1) Ueber die für die Tangentenboussole zu Grunde gelegte Formel siehe F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 141. p. 457. 1870.

Der Commutator I, unmittelbar nach dem Daniell'schen Elemente zur Aenderung seiner Stromrichtung eingeschaltet, erweist sich zunächst als zweckmässig bei der Bestimmung der electromotorischen Kraft dieses Elementes aus dem Ausschlag des durch den Schlüssel II in die Leitung eingeschalteten Spiegelgalvanometers *G*, den man dann doppelt nimmt. Ausserdem trägt die Verwendung desselben in Verbindung mit dem Commutator III, der zur Aenderung der Stromrichtung des Thermoelementes dienen soll, wesentlich zur Genauigkeit der Bestimmung insofern bei, als dadurch fremde electromotorische Kräfte, die bei den im Zimmer etwa vorhandenen Temperaturdifferenzen in den Verbindungen der Leitung auftreten und dadurch in die Beobachtung störend eingreifen würden, eliminiert werden. Man hätte nämlich infolge dessen nicht:

$$\frac{e}{E} = \frac{w}{W}, \quad \text{sondern:} \quad \frac{e + \epsilon}{E + \epsilon} = \frac{w}{W},$$

wo ϵ und ϵ' die Resultirenden verschiedener störender thermoelectromotorischer Kräfte bedeuten. Nun kann man zwar ϵ' , d. h. diejenige thermoelectromotorische Kraft, die in dem Stromkreise *EAMB* ihren Sitz hat, gegen die electromotorische Kraft *E* des Daniell stets vernachlässigen; dies gilt jedoch keineswegs von ϵ , d. h. derjenigen thermoelectromotorischen Kraft, die in dem Stromzweige *ASB* ihren Sitz hat, indem dieselbe, wie die Erfahrung zeigte, oft eine Grösse erreicht, die einen beträchtlichen Bruchtheil von *e* beträgt, ja mit dieser, falls diese klein ist, direct vergleichbar ist.

Man hat also stets: $\frac{e + \epsilon}{E} = \frac{w}{W}$.

Um sich nun von dieser störenden Kraft unabhängig zu machen, dazu sollen die Commutatoren I und III dienen. Kehrt man nämlich die Stromrichtung in *e* und *E* gleichzeitig um, so ist dann gegen früher:

$$\frac{-e + \epsilon}{-E} = \frac{w'}{W'}$$

Würde sich also während der Beobachtung vor und nach dem Commutiren die electromotorische Kraft *e* und *E* nicht ändern, so hätte man:

$$\text{vor dem Commutiren: } \frac{e + \varepsilon}{E} = \frac{w}{W},$$

$$\text{nach dem Commutiren: } \frac{e - \varepsilon}{E} = \frac{w'}{W},$$

$$\text{somit streng richtig: } \frac{e}{E} = \frac{1}{2} \left(\frac{w}{W} + \frac{w'}{W'} \right).$$

Nun ändert sich allerdings e in der Regel, jedoch so wenig und dann also mit der Temperatur des warmen Ballons so nahe linear, dass man das Mittel der thermoelectromotorischen Kraft e dem Mittel der Temperatur T des warmen Ballons entsprechen lassen darf. Wenn man dann die Bestimmung nach dem Commutiren rasch ausführt, was immer möglich ist, da die Einstellung vor dem Commutiren als genäherte bereits gegeben ist, so darf man auch annehmen, dass die störende electromotorische Kraft ε sich gleich geblieben ist¹⁾, sodass man dieselbe durch Mittelnehmen stets wenigstens sehr nahe eliminiert.

Endlich ist der Weber'sche Commutator IV zu erwähnen, der in bestimmter Weise als Stromschlüssel verwendet wird. Die Quecksilbernäpfe sind so gefüllt, dass beim Schliessen des Commutators zuerst der Zweigstrom des Daniell'schen Elementes und dann der Thermostrom geschlossen wird. Bei richtiger Wahl von w und W muss die Nadel des Spiegelgalvanoskopos S in Ruhe bleiben. Als solches wurde ein sehr empfindliches Sauerwald'sches Instrument mit astatischem Nadelpaar verwendet.

Hat dann der eine von uns die Einstellung mit w und W gemacht, so wurde gleichzeitig von dem anderen Beobachter der Stand der Thermometer in den beiden Ballons abgelesen.

4. Berechnung. Bezeichnen T und t die Temperaturen der beiden Pole des Thermoelementes, e die beobachtete electromotorische Kraft desselben, so ist allgemein²⁾:

1) Durch nochmaliges Commutiren überzeugten wir uns sehr oft, dass diese Annahme vollkommen zulässig ist, indem die Einstellung 3 mit der Einstellung 1 vollkommen befriedigend übereinstimmte.

2) M. Avenarius, Pogg. Ann. 149. p. 374. 1873.

$$(1) \quad e = a(T-t) + b(T^2 - t^2),$$

oder: $e = a(T-t) + b(T-t)(T+t).$

Setzt man: $T-t=x$ und $e=y$

$$T+t=u,$$

so hat man:

$$(2) \quad y = ax + bu.$$

Da die Anzahl der Beobachtungen stets grösser war als zwei, so wurden die beiden Constanten a und b aus den vorliegenden Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, und zwar mit Zugrundelegung der letzten Gleichung in der Form:

$$(3) \quad \frac{y}{x} = a + bu.$$

Für die Wahl dieser Form sprach nicht nur der Umstand, dass die Berechnung sich dadurch weit einfacher gestaltete, als vielmehr auch die Ueberlegung, dass durch die Form (2) den bei grösseren Temperaturdifferenzen x angestellten Bestimmungen ein überwiegender Einfluss auf das Resultat eingeräumt wird, was nicht berechtigt erscheint; denn wenn auch die Bestimmung der thermoelectricischen Kraft y im allgemeinen, je grösser sie ist, verhältnissmässig sicherer wird, so wird dieser Vortheil aufgehoben durch Unsicherheiten der Temperaturbestimmung, die um so mehr sich geltend machen, je mehr die Temperatur von der Zimmertemperatur abweicht.

Nach den durch die Methode der kleinsten Quadrate gelieferten Formeln wurden zunächst aus sehr zahlreichen Bestimmungen die Constanten a_0 b_0 des Elementes Kupfer-Silber berechnet.

Die Umrechnung der Beobachtung Stahl-Kupfer (e') auf Stahl-Silber (e) wurde durch Tabellen erleichtert.

Man hat zunächst:

$$e = e' - e_0,$$

wo e' von den Argumenten T und t abhängt. Nun lässt sich e_0 in der Form:

$$e_0 = (a_0 T + b_0 T^2) - (a_0 t + b_0 t^2)$$

auf dieselben zwei Argumente T und t zurückführen, welche beide in der Gleichung in derselben Functionsform auftreten.

Man rechnet also ein für allemal eine Tabelle für die Function:

$$a_0 z + b_0 z^3$$

und kann dann aus dieser für jede Combination von T und $t e_0$ und dadurch e berechnen. Wurden alle Beobachtungen Stahl-Kupfer auf Stahl-Silber umgerechnet, so rechnete man dann nach den obigen Formeln die Constanten a b des Elementes Stahl-Silber.

IV. Bestimmung des galvanischen Leitungswiderstandes.

1. Methode und Berechnung. Zu Widerstands-messungen bedienten wir uns der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brückenmethode.

Die verglichenen Widerstände w und δ konnten durch einen Quecksilbercommutator mit einander vertauscht werden. Die Zuleitung vom Commutator zu den Endpunkten der Brücke wurde durch starke Kupferplatten besorgt, deren Widerstand α und β so klein war, dass das Eintreten derselben in die Formel auch bei der Kleinheit der verglichenen Widerstände nur eine kleine Correction zur Folge hatte. Als Stromquelle wurde mit grossem Vortheil ein Weber'scher Magnetinductor verwendet. Als Galvanoskop diente das bereits angeführte Sauerwald'sche Instrument.

Für die Rechnung hatte man nun:

$$\text{Commutator Stellung I} \quad \frac{w + \alpha}{\delta + \beta} = \frac{a_1}{b_1} = n_1$$

$$\text{Commutator Stellung II} \quad \frac{w + \beta}{\delta + \alpha} = \frac{b_2}{a_2} = n_2$$

woraus:

$$w = n_1 \delta + n_1 \beta - \alpha$$

$$w = n_2 \delta + n_2 \alpha - \beta.$$

Im Mittel $\frac{1}{2}(n_1 + n_2) = n$ gesetzt, hatte man also:

$$w = n \delta + (n-1) \frac{\alpha + \beta}{2} - \frac{n_1 - n_2}{2} \frac{\alpha - \beta}{2}.$$

In unserem Falle war (bei $t = 10^0$):

$$\frac{\alpha + \beta}{2} = 0,00194$$

$$\frac{\alpha - \beta}{2} = -0,00016.$$

Da überdies n_1 und n_2 nur sehr wenig voneinander verschieden waren, so konnte man stets mit vollständig hinreichender Genauigkeit nach der Formel:

$$(1) \quad w = n\delta + (n-1) \frac{\alpha + \beta}{2}$$

rechnen. Auf diese Weise gestaltete sich die Berechnung zu einer sehr einfachen, da nach Umrechnung unserer Ablesungen auf Decimalbrüche n direct aus den Obach'schen¹⁾ Tafeln entnommen und auch für das Correctionsglied eine Tafel berechnet wurde.

Aus dem so gefundenen Widerstande w , der Länge und dem durch das Mikroskop bestimmten Durchmesser $2g$ des Drahtes in Millimetern wurde dann sein specifischer Leitungs-widerstand s für die Beobachtungstemperatur t berechnet.

Mit grossem Vortheil bedienten wir uns in vielen Fällen der Hockin-Matthiessen'schen Methode. Ist Fig. 9 Taf. VIII *AMB* ein ausgespannter Neusilberdraht, *ANB* eine Reihe von beliebigen Widerständen, sind ferner *M* und *N* zwei zusammengehörige Punkte gleichen Potentials, so entspricht jeder Verschiebung des Contactpunktes *N* von N_1 nach N_2 eine Verschiebung des Contactpunktes *M* von M_1 nach M_2 . Bezeichnet nun Δw die Widerstandsänderung $N_1 N_2$ und Δl die Längendifferenz $M_1 M_2$, so ist:

$$\Delta w = C \Delta l,$$

wo C die Empfindlichkeitsconstante ist, die unter sonst gleichen Umständen von der Summe der Widerstände *ANB* abhängt und, sobald unter diesen ein bekannter Widerstand sich befindet, mittelst dessen leicht bestimmt werden kann.

Als Vergleichungswiderstände δ dienten sechs Stück Zehntel S.-E. Angefertigt wurden dieselben aus Stücken Neusilberdraht, die in dicke amalgamirte Kupferansätze eingelöhet waren. Je nach den zu bestimmenden Widerständen w wurden diese Zehntel durch Quecksilbernäpfe entweder hinter- oder nebeneinander eingeschaltet, wodurch δ von 0,6 bis $\frac{1}{60}$ S.-E. variiren konnte. Auf diese Weise blieb man

1) E. Obach, Hülftafeln für Messungen electrischer Leitungswiderstände mittelst der Kirchhoff-Wheatstone'schen Drahtcombination, 1879.

stets nahe in der Mitte des Drahtes *AMB*, wodurch das Correctionsglied der Gleichung (1) das Resultat nur im geringen Grade beeinflusste.

2. Uebergangswiderstand. Bei der Kleinheit der zu bestimmenden Widerstände (0,5 bis 0,05 S.-E.) mussten wir auf möglichste Einschränkung der Uebergangswiderstände besonders bedacht sein. Zur nähern Orientirung über die Frage, welche Art des Einschaltens der Drähte in diesem Sinne am günstigsten wäre, bestimmten wir bei einigen weichen Stahldrähten den specifischen Leitungswiderstand auf dreifache Art, einmal, indem wir die Drahtenden zwischen flache Klemmschrauben fest einklemmten, das andere mal, indem wir die Drahtenden mit einer dünnen Kupferschicht (durch Eintauchen in Kupfervitriollösung) überzogen und dann amalgamirten, endlich das dritte mal, indem wir die Drähte an dicke amalgamirte Kupferdrahtstücke anlötheten. Das Einklemmen der Drähte ergab, wie zu erwarten war, den grössten Uebergangswiderstand. Das Amalgamiren erwies sich aus dem Grunde als nicht vollkommen zuverlässig, weil die Kupferschicht oft nicht fest genug haftete und sich dann ohne Mühe abschaben liess. Nur beim Löthen war der Uebergangswiderstand am kleinsten, weswegen wir uns für dasselbe entschieden haben. Bei glasharten Drähten wurde durch rasches Ablöschen mit Wasser verhindert, dass ein etwaiges Anlassen der Endstücke durch das heisse Loth sich nicht über eine grössere Strecke gegen die Mitte des Drahtes hin ausbreite, wodurch der Widerstand zu klein ausfallen würde. Jedenfalls ist zu bemerken, dass, falls diese Fehlerquelle einen merklichen Einfluss in einzelnen Fällen gehabt hätte, dies stets in einem Sinne erfolgt wäre, wodurch unser Resultat — das bedeutende Anwachsen des specifischen Leitungswiderstandes des Stahles im glasharten Zustande — nur noch mehr hervorgehoben werden würde.

Im späteren Verlauf der Arbeit vermieden wir alle diese Schwierigkeiten und Bedenken durch Anwendung der oben beschriebenen Hockin-Matthiessen'schen Methode. Der Draht wurde leitend in den Zweig *ANB* eingeschaltet und ein

Contact N auf einzelne Stellen des Drahtes, deren Abstand dann gemessen wurde, aufgelegt.

3. Prüfung der Drähte auf ihre Homogenität.
Nachdem die Hockin-Matthiessen'sche Methode in vorzüglicher Weise sich bewährt und den Widerstand des Drahtes sehr genau zu messen gestattet hatte, benutzten wir dieselbe Methode, um den Draht auf seine Homogenität bezüglich seines Härtezustandes zu prüfen. Zu dem Zwecke wurden zwei Contacte N_1 und N_2 von unveränderlichem Abstande hergestellt, auf verschiedene Theile des Drahtes aufgelegt und der Widerstand des zwischen den Contacten enthaltenen Drahtstückes gemessen. Aus der grössern oder geringern Uebereinstimmung der Resultate ergab sich ein Schluss auf den mehr oder weniger gleichmässigen Härtezustand des Drahtes.

4. Ueber Calibrirung des Messdrahtes AMB
s. unsere frühere Abhandlung.¹⁾

V. Allgemeine Resultate der Härtung.

Die sämmtlichen in der früher beschriebenen Weise gehärteten Stahldrähte erwiesen sich bei der Untersuchung auf ihre thermoelectriche Stellung als gegen Silber elecronegativ.

Bei der gleichen Art und Weise der Härtung der angeblich gleicher Stahlsorte angehörigen Drähte wäre zu erwarten gewesen, dass der erzielte Härtegrad nahe gleich wäre, und dass somit die thermoelectrichen Curven sehr nahe einen gleichen Verlauf zeigen würden. Diese Erwartung bestätigte sich zwar nicht, dafür aber stellte sich beim Auftragen sämmtlicher thermoelectricher Curven heraus, dass stets mehrere als zusammengehörig durch einen nahezu gleichen Verlauf hervortraten, sodass dadurch die sämmtlichen Curven sich nach einzelnen Zonen anordneten. Auf den Härtezustand übertragen, würde es heissen: Der erzielte höchste Härtegrad der Stahldrähte war bei der Gesamtheit zwar ein verschiedener, dagegen nahezu ein gleicher bei einzelnen Gruppen derselben. Da ein Zusammenhang dieser

1) V. Strouhal u. C. Barus, Wied. Ann. **10.** p. 326. 1880.

Gruppierung nach dem Durchmesser der Drähte oder nach der zeitlichen Aufeinanderfolge und damit eventuell zusammenhängenden Veränderlichkeit der zum Glühen der Drähte angewandten Stromstärke nicht zu ermitteln war, so glauben wir den Grund darin suchen zu müssen, dass die zu verschiedenen Zeiten aus der angeführten Quelle bezogenen Drähte nicht alle von genau derselben Stahlsorte waren.

Ohne Zweifel hat auf den durch Ablöschen überhaupt erreichbaren höchsten Härtegrad der Kohlenstoffgehalt des Stahls einen entscheidenden Einfluss; daneben wohl auch, wenn auch in untergeordneter Weise, die Anwesenheit anderer Stoffe im Stahl. Es ist dann der grösste Härtegrad, der bei einer bestimmten Stahlsorte durch Ablöschen zu erzielen ist, für diese selbst charakteristisch.

Die grössten Härtegrade erreichten wir bei zwei Sorten von der Dicke 0,56 und 0,73. Die thermoelectrische Constante α erreichte den kleinsten Werth = - 2,76 und der specifische Leitungswiderstand (bei gewöhnlicher Zimmer-temperatur) den grössten Werth 0,48. Leider konnten wir von diesen Drähten sehr viele nicht später verwenden, weil wir bei der Untersuchung der thermoelectrischen Stellung nahezu siedendheisses Wasser angewandt haben, wodurch, wie sich aus späteren Untersuchungen ergab, die Drähte einseitig ganz beträchtlich angelassen wurden. Bei späteren Untersuchungen wurde bei glasharten Stahldrähten nur Wasser von höchstens 40° angewandt und das nur möglichst kurze Zeit.

Die Erfahrungen, welche Jarolimek und R. Ackermann¹⁾ bei ihren Untersuchungen gemacht haben, führten schon zu dem bemerkenswerthen Resultat, dass beim Ablöschen des glühenden Stahls die Heftigkeit der ersten Abkühlung von etwa 600 bis 700° auf 300 bis 400° für die Härtung weit entscheidender ist als die weitere Abkühlung. Man kann z. B. einen stark glühenden Stahldraht in einem Metallbad von z. B. 400° (Zn, Pb) ablöschen und erzielt be-

1) Jarolimek und R. Ackermann, Zeitschr. für das chem. Grossgewerbe. 1880.

trächtliche Härte, während bei weiterer Abkühlung keine Härtung eintritt. Diese Erfahrungen fanden wir mit den unserigen in vollkommener Uebereinstimmung, und können diese als dahin ergänzt hinstellen, dass die Glashärte bei einer bestimmten, der Glühfarbe dunkelroth entsprechenden Temperatur plötzlich eintritt.

In auffallender Weise zeigte sich dies sowohl bei Drähten von demselben, als bei solchen von wenig verschiedenem Durchmesser. In ersterer Beziehung fanden wir bei einer dickern Stahldrahtsorte, wo bei der angewandten Stromstärke die Drähte nur zum Dunkelrothglühen gebracht werden konnten, nach dem Ablöschen bei einigen Exemplaren, dass dieselben bis über ein Drittel weich und biegsam geblieben, von einer bestimmten Stelle an dagegen weiter gegen die Mitte plötzlich hart und spröde waren, trotzdem dass früher in der Glühfarbe des ganzen Drahtes kein besonders merklicher Unterschied sich gezeigt hat. Aehnlich in letzterer Beziehung konnten wir bei der angewandten Zahl von Bunsen'schen Bechern bei Drähten einer dickern Sorte noch durch Glühen und Ablöschen glasharten Zustand erzielen, dagegen bei der nächsten in der Dicke nur wenig verschiedenen Sorte (von 1,25 auf 1,45 mm) blieben alle Drähte nach dem Ablöschen weich, und es zeigte sich, was besonders hervorgehoben werden mag, dieser Sprung im mechanischen Verhalten ebenso im thermoelectrischen Verhalten bestätigt, sodass die Discontinuität stets beiderseitig ist. Man kann somit alle diese Erscheinungen dahin präzisiren, dass der Stahl beim Glühen eine gewisse kritische Temperatur übersteigen muss, falls nach Ablöschen Glasshärte eintreten soll; im entgegengesetzten Falle bleibt der Stahl weich.

Es mag nebenbei auch bemerkt werden, dass bei den thermoelectrischen Untersuchungen der Stahldrähte gegen Silber oder Kupfer sich oft Gelegenheit zeigte, den „neutralen Punkt“, d. h. diejenige mittlere Temperatur $\frac{1}{2}(T+t) = \frac{1}{2} \frac{a}{b}$ der beiden Pole des Thermoelementes, bei welcher die electromotorische Kraft den Werth Null durch-

schreitet und das Zeichen wechselt, schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu beobachten. Sehr viele glasharte Drähte erwiesen sich nämlich dem Silber oder Kupfer gegenüber als thermoelectricisch sehr nahe liegend. Noch öfters bot sich Gelegenheit, das Maximum der electromotorischen Kraft ebenfalls bei relativ niedrigen Temperaturen zu beobachten. Einige Beispiele dieser Art finden sich bei späteren Zusammenstellungen vor.

VI. Anlassen in Leinölbade.

Nachdem in der früher beschriebenen Weise glasharte Stahldrähte hergestellt worden waren, versuchten wir zunächst durch Anlassen derselben Härtegrade zu erzielen, die in allmählicher Aufeinanderfolge Zwischenstufen zwischen dem glasharten und dem weichen Zustande abgeben würden. Zu dem Zwecke wurde Leinöl in einer Blechwanne langsam erhitzt; Ungleichmässigkeiten der Temperaturvertheilung suchten wir durch fleissiges Rühren zu begegnen. Hatte dann das Bad eine bestimmte Temperatur erreicht, so wurde das Heizen eingestellt, die Drähte in das Bad auf eine Drahtnetzunterlage eingelegt und darin bis zum allmählichen Erkalten des Bades gelassen. Nach Verlauf einiger Tage wurden die Drähte sowohl auf ihre thermoelectriche Stellung, als auch auf ihren galvanischen Leitungswiderstand untersucht.

Die Resultate dieser Versuche sind in den folgenden Zusammenstellungen enthalten.

Anlass-temperat.	Nummer des Drahtes	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beob.	$e \cdot 10^3$ ber.	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
I. 300°	Nr. 1	19,3	88,1	4,682	4,694				
		19,3	74,0	3,842	3,835				
	$2q = 0,968$	19,3	63,3	3,161	3,149	8,27	-1,35	0,201	19
		19,3	50,1	2,252	2,259				
	Nr. 2	19,5	89,5	4,896	4,899				
		19,5	76,2	4,079	4,073				
	$2q = 0,900$	19,5	62,0	3,138	3,136	8,51	-1,38	0,196	19
		19,5	54,3	2,604	2,605				
	Nr. 3	19,6	89,8	4,294	4,292				
		19,7	73,3	3,385	3,382				
	$2q = 0,721$	19,6	59,1	2,550	2,559	7,41	-1,18	0,228	19
		19,7	50,1	2,006	2,001				

Anlass-temperat.	Nummer des Drahtes	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e. 10³</i> beob.	<i>e. 10³</i> ber.	<i>a. 10⁵</i>	<i>b. 10⁷</i>	<i>s</i>	<i>t</i>
I. 300°	Nr. 4 $2\varrho = 0,568$	18,9	87,9	4,766	4,773	8,25	-1,25	0,212	19
		18,9	70,3	3,675	3,669				
		18,9	57,4	2,816	2,810				
		18,9	48,3	2,174	2,179				
	Nr. 5 $2\varrho = 0,345$	19,7	86,7	5,073	5,076	9,03	-1,37	0,187	19
		19,7	72,1	4,077	4,073				
		19,7	59,4	3,152	3,155				
		19,7	50,6	2,494	2,493				
II. 275°	Nr. 6 $2\varrho = 0,903$	20,0	89,2	4,226	4,224	7,67	-1,43	0,220	20
		20,0	78,2	3,644	3,643				
		20,0	64,9	2,895	2,897				
		20,0	50,9	2,057	2,056				
	Nr. 7 $2\varrho = 0,558$	20,0	90,1	3,766	3,775	6,52	-1,03	0,241	19
		20,0	71,9	2,901	2,892				
		20,0	50,7	2,269	2,262				
		20,0	48,3	1,642	1,646				
III. 250°	Nr. 8 $2\varrho = 0,880$	19,9	88,0	3,635	3,633	6,85	-1,40	0,246	19
		19,9	74,8	3,034	3,031				
		19,9	61,6	2,371	2,378				
		19,9	51,9	1,873	1,869				
	Nr. 9 $2\varrho = 0,720$	20,0	80,5	3,670	3,665	7,38	-1,31	0,217	19
		20,0	65,8	2,859	2,863				
		20,0	55,3	2,251	2,255				
		20,0	40,9	1,936	1,931				
IV. 225°	Nr. 10 $2\varrho = 0,720$	20,0	79,9	2,290	2,288	4,95	-1,13	0,272	19
		20,0	68,4	1,911	1,912				
		20,0	57,3	1,415	1,420				
		20,0	49,0	1,212	1,209				
	Nr. 11 $2\varrho = 0,565$	20,1	87,1	2,822	2,832	5,46	-1,15	0,263	19
		20,1	65,9	2,065	2,047				
		20,1	53,9	1,552	1,557				
		20,1	41,8	1,029	1,030				
V. 200°	Nr. 12 $2\varrho = 0,548$	20,1	89,4	3,648	3,640	6,78	-1,39	0,243	19
		20,1	67,9	2,643	2,653				
		20,1	55,3	2,014	2,016				
		20,1	44,8	1,454	1,451				
	Nr. 13 $2\varrho = 0,337$	20,1	87,4	3,996	3,995	7,30	-1,27	0,219	19
		20,1	74,0	3,291	3,293				
		20,1	62,4	2,647	2,645				
		20,1	52,0	2,037	2,038				
VI. 180°	Nr. 14 $2\varrho = 0,900$	19,9	89,2	2,182	2,191	4,30	-1,04	0,290	20
		19,9	75,6	1,856	1,841				
		19,9	64,4	1,520	1,523				
		19,9	54,9	1,230	1,232				
	Nr. 15 $2\varrho = 0,558$	20,1	89,5	2,108	2,108	4,08	-0,95	0,298	19
		20,1	68,8	1,571	1,576				
		20,1	69,1	1,304	1,298				
		20,1	50,1	1,021	1,023				

An-
temp

V.

VI.

VII.

selb
spe
ster
folg
ers
gra
wun

<i>t</i>	Anlass-temperat.	Nummer des Drahtes	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beob.	$e \cdot 10^3$ ber.	$\alpha \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
19	V. 200°	Nr. 16 $2\varrho = 0,974$	18,9 18,9 18,9 18,9	89,8 14,3 61,1 51,7	2,675 2,186 1,729 1,371	2,679 2,186 1,724 1,374	4,95	-1,08	0,283	19
19		Nr. 17 $2\varrho = 0,882$	18,9 19,0 18,9 19,0	82,5 68,8 59,8 51,9	2,179 1,782 1,499 1,236	2,179 1,779 1,502 1,235	4,52	-1,08	0,296	19
20		Nr. 18 $2\varrho = 0,723$	19,1 19,1 19,1 19,1	78,8 68,2 57,8 48,7	1,393 1,175 0,953 0,748	1,391 1,178 0,954 0,747	2,96	-0,64	0,332	19
19		Nr. 19 $2\varrho = 0,560$	18,1 18,1 18,1 18,2	82,0 62,8 47,8 39,8	1,970 1,470 1,011 0,756	1,973 1,464 1,015 0,755	4,06	-0,97	0,304	19
19		Nr. 20 $2\varrho = 0,336$	18,3 18,3 18,3 18,3	76,8 62,3 52,9 42,1	2,886 2,213 1,780 1,247	2,877 2,223 1,777 1,246	5,78	-0,91	0,258	19
19	VI. 175°	Nr. 21 $2\varrho = 0,908$	18,8 18,8 18,8 18,8	86,4 67,1 53,8 43,3	1,931 1,448 1,124 0,811	1,917 1,471 1,117 0,809	3,98	-1,09	0,311	19
19		Nr. 22 $2\varrho = 0,571$	18,8 18,9 18,8 18,9	87,2 72,4 59,7 48,8	1,838 1,499 1,189 0,905	1,833 1,502 1,194 0,901	3,61	-0,88	0,328	19
19	VII. 150°	Nr. 23 $2\varrho = 0,335$	18,5 18,5 18,5 18,5	73,7 60,4 52,1 45,4	1,852 1,470 1,215 0,997	1,849 1,473 1,216 0,995	4,49	-1,24	0,296	19

Stellt man die erzielten Härtegrade, so wie sich dieselben in der thermoelectricischen Constante $\alpha \cdot 10^5$ und dem specifischen Leitungswiderstände *s* äussern, nach der ersten Constante angeordnet zusammen, so erhält man die folgende übersichtliche Darstellung, aus welcher zugleich ersichtlich ist, inwiefern der Zweck, verschiedene Härtegrade herzustellen, bei den angewandten Drähten erreicht wurde.

Nr. des Drahtes	$a \cdot 10^5$	s	Anlass-temperatur	Nr. des Drahtes	$a \cdot 10^5$	s	Anlass-temperatur
5	9,03	0,187	300	11	5,46	0,263	250
2	8,51	0,196	300	18	4,95	0,283	200
1	8,27	0,201	300	10	4,95	0,272	250
4	8,25	0,212	300	17	4,52	0,296	200
6	7,67	0,220	275	23	4,49	0,296	150
3	7,41	0,228	300	14	4,30	0,290	225
9	7,38	0,217	250	15	4,08	0,298	225
13	7,30	0,219	250	19	4,06	0,304	200
8	6,85	0,246	250	21	3,98	0,311	175
12	6,78	0,243	250	22	3,61	0,328	175
7	6,52	0,241	275	18	2,96	0,332	200
20	5,78	0,258	200				

VII. Bedeutung der Einwirkungsdauer der Anlassstemperatur.

Bei vorhergehenden Versuchen war die Anlassstemperatur von 150° die niedrigste, welche wir noch angewandt haben. Die noch bedeutende Änderung des Härtezustandes, die durch dieselbe erzielt wurde, veranlasste uns der Frage näher zu treten, welche Wirkung niedrigere Anlasstemperaturen auf den Härtezustand ausüben. Diese Frage erschien noch von anderem Gesichtspunkte aus als von Bedeutung. Bei Bestimmungen thermoelectricischer Stellung glasharter Stahldrähte muss das eine Polende des Elementes auf höhere Temperatur gebracht werden. Es war also von practischer Wichtigkeit, zu entscheiden, wie hoch man diese Temperatur noch wählen darf, ohne eine einseitige Änderung des Härtezustandes des Drahtes befürchten zu müssen.

Die ersten orientirenden Versuche wurden an zwei Drähten, Nr. 24 und 25, von nahezu gleichem Durchmesser, nämlich 0,574 und 0,554 mm, aber von verschiedenem glasharten Zustande angestellt, und zwar blos in Bezug auf ihre thermoelectriche Stellung. Die Bestimmung ihres glasharten Zustandes führte zu folgenden Resultaten:

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$
Nr. 24	12,5	88,1	-2,977	-2,960	-3,00	-0,91
	12,5	78,8	-2,519	-2,549		
	12,5	58,1	-1,666	-1,661		
	12,6	44,1	-1,207	-1,207		
Nr. 25	12,3	89,0	-0,749	-0,739	+0,14	-1,09
	12,4	80,1	-0,585	-0,587		
	12,4	71,2	-0,440	-0,453		
	12,4	59,8	-0,312	-0,306		

Nun wurden die Drähte in einem zur Bestimmung des thermometrischen Siedepunktes dienenden Gefässe eine Stunde lang der Wirkung des Wasserdampfes von 100° ausgesetzt. Die am nächsten Tage vorgenommene Bestimmung der thermoelectricischen Stellung der Drähte ergab folgendes Resultat:

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$
Nr. 24 ¹⁾	16,9	59,4	-0,073	-0,073	+0,65	-1,08
	16,9	50,7	-0,026	-0,026		
	16,9	45,2	-0,005	-0,005		
	16,9	39,9	+0,009	+0,009		
Nr. 25	16,9	76,1	1,092	1,091	+2,91	-1,15
	16,9	65,2	0,947	0,943		
	16,9	54,7	0,795	0,790		
	16,9	46,0	0,635	0,636		

Die Vergleichung der thermoelectricischen Constante α zeigt, wie bedeutend die Änderung des Härtezustandes ist, welche durch die einstündige Einwirkung des Wasserdampfes von 100° erzeugt wurde. Für die Praxis thermoelectricischer Bestimmungen bei glasharten Drähten ergibt sich daraus die Regel, dass die Anwendung von siedendem Wasser im warmen Ballon nicht gestattet ist, ja die Grösse der Änderung lässt vermuten, dass auch bei Temperaturen, die von der Siedetemperatur des Wassers nicht weit genug entfernt sind, ein Anlassen des einen Drahtendes und dadurch der Verlust der Homogenität des Drahtes zu befürchten sei.

Der Versuch wurde nun wiederholt. Die Drähte wurden nochmals eine Stunde lang im Wasserdampf von 100° gehalten, und am nächsten Tage thermoelectricisch untersucht.

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$
Nr. 24 ²⁾	17,4	73,8	0,150	0,160	1,34	-1,16
	17,4	64,7	0,196	0,184		
	17,4	56,1	0,194	0,189		
	17,3	49,3	0,172	0,177		
Nr. 25	17,3	71,1	1,331	1,324	3,86	-1,59
	17,3	61,6	1,158	1,157		
	17,4	53,4	0,971	0,987		
	17,4	46,7	0,842	0,834		

1) Neutraler Punkt: $(T + t) = -\frac{a}{b} = 60,2^\circ$, daher $T = 43,3^\circ$.

2) Maximum bei $T = -\frac{1}{2} \frac{a}{b} = 57,8^\circ$, beob. $y = 0,196$, ber. $y = 0,189$.

Der Versuch zeigt also wiederum eine, wenn auch jetzt bedeutend kleinere, so doch nicht unbeträchtliche Änderung des Härtezustandes. Es ergiebt sich aber daraus die wichtige Folgerung, dass beim Anlassen des Stahls neben der Anlass-temperatur noch ein anderer Factor mitwirkt, nämlich die Dauer ihrer Einwirkung.

Um den Einfluss dieses neuen Factors zu verfolgen, wurden die Drähte in derselben Weise noch weiter behandelt. Die Resultate dieser Versuche zeigen folgende Zusammenstellung:

Drähte 3 Stunden im Wasserdampf.

	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e</i> · 10 ³ beobachtet	<i>e</i> · 10 ³ berechnet	<i>a</i> · 10 ⁵	<i>b</i> · 10 ⁷
Nr. 24	17,5	74,1	0,349	0,347	1,70	-1,18
	17,5	62,0	0,335	0,337		
	17,5	54,2	0,312	0,312		
	17,5	48,6	0,286	0,285		
Nr. 25	17,5	74,3	1,589	1,587	3,76	-1,06
	17,5	62,7	1,316	1,319		
	17,5	53,8	1,094	1,094		
	17,5	49,2	0,971	0,971		

Drähte 4 Stunden im Wasserdampf.

	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e</i> · 10 ³ beobachtet	<i>e</i> · 10 ³ berechnet	<i>a</i> · 10 ⁵	<i>b</i> · 10 ⁷
Nr. 24	17,7	86,4	0,513	0,516	1,86	-1,07
	17,7	77,5	0,509	0,505		
	17,7	66,4	0,470	0,471		
	17,7	54,7	0,402	0,402		
Nr. 25	17,7	87,4	1,999	2,000	4,00	-1,08
	17,7	76,1	1,759	1,747		
	17,7	67,7	1,584	1,540		
	17,7	56,5	1,247	1,252		

Drähte 5 Stunden im Wasserdampf.

	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e</i> · 10 ³ beobachtet	<i>e</i> · 10 ³ berechnet	<i>a</i> · 10 ⁵	<i>b</i> · 10 ⁷
Nr. 24	17,0	71,6	0,594	0,596	1,80	-0,80
	17,0	58,4	0,505	0,496		
	17,0	44,5	0,346	0,360		
	17,0	34,5	0,247	0,242		
Nr. 25	17,1	75,0	1,761	1,765	4,13	-1,18
	17,1	62,1	1,445	1,439		
	17,1	53,6	1,204	1,206		
	17,1	47,0	1,009	1,011		

Drähte 6 Stunden im Wasserdampf.

	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e</i> · 10 ³ beobachtet	<i>e</i> · 10 ³ berechnet	<i>a</i> · 10 ⁶	<i>b</i> · 10 ⁷
Nr. 24	17,5	82,6	0,675	0,679	2,03	-0,99
	17,5	57,1	0,512	0,512		
	17,5	40,7	0,338	0,348		
	17,5	33,9	0,244	0,250		
Nr. 25	17,4	72,0	1,726	1,730	4,26	-1,92
	17,4	48,7	1,079	1,080		
	17,4	36,3	0,687	0,681		
	17,4	27,5	0,372	0,376		

Den Verlauf der Constante *a* mit der Einwirkungsdauer der Temperatur 100° zeigt übersichtlicher folgende Zusammenstellung:

	0 ^h	1 ^h	2 ^h	3 ^h	4 ^h	5 ^h	6 ^h
<i>a</i> = -	3,00	+0,65	1,34	1,70	1,86	1,80	2,03
	+ 0,14	+ 2,91	3,86	3,76	4,00	4,13	4,26

Aus dieser Zusammenstellung oder noch besser aus einer graphischen Darstellung des Verlaufes, bei welcher man die Einwirkungsdauer der Anlasstemperatur als Abscisse und den durch die Constante *a* bestimmten Härtezustand des Drahtes als Ordinate aufträgt, zeigt sich im grossen ganzen, dass der Härtezustand sich continuirlich, und zwar zu Beginn schnell, je weiter desto langsamer ändert, sodass er sich mit zunehmender Einwirkungsdauer einem bestimmten Grenzwert nähert.¹⁾

Nach diesen orientirenden Versuchen unternahmen wir es, den Einfluss der Einwirkungsdauer verschiedener Anlasstemperaturen zu verfolgen. Wir wählten dazu ausser der

1) Aus diesem Verlaufe springen heraus nur die Werthe 1,80 bei dem ersten und 3,86 bei dem zweiten Draht. Offenbar ist durch die vier wahrscheinlich mit grösseren Beobachtungsfehlern behafteten Beobachtungen die Constante *a* durch Rechnung nicht richtig ausgefallen, was sich dadurch verräth, dass gerade bei diesen beiden Beobachtungsreihen auch die Constante *b* von dem Mittelwerthe stark abweicht. Dieselbe variiert sehr wenig, (im Mittel ist sie nahe = - 1,1) bei den fraglichen Werthen dagegen 0,80 (entsprechend dem zu kleinen Werth 1,80 von *a*) und 1,59 (entsprechend dem zu grossen Werth 3,86 von *a*). Sie compensirt dadurch, dass sie in die Function negativ und mit *T* + *t* multiplizirt eintritt, den Fehler in *a*, sodass die berechneten Werthe von *e* mit den beobachteten noch befriedigend stimmen.

Siedetemperatur des Wassers die bei $66,0^{\circ}$ liegende Siedetemperatur des Methylalkohols und die bei 185° liegende Siedetemperatur des Anilins; um noch höher liegende Anlasstemperaturen zu haben, wählten wir die Schmelztemperatur des Bleis.

Jedesmal wurden drei Drähte von verschiedenem Durchmesser und verschiedenem glasharten Zustande gewählt und dabei gleichzeitig die Aenderungen in der thermoelectricischen Stellung der Drähte und in deren Leitungswiderstand untersucht. Die Resultate dieser Versuche sind in den folgenden Abschnitten enthalten.

VIII. Anlassen im Methylalkoholdampf.

Die zur Untersuchung gewählten Drähte waren:

Nr. 28 Durchmesser = 0,827 mm

" 29 " = 0,631 "

" 30 " = 0,479 "

Nachdem deren thermoelectriche Stellung und der spezifische Leitungswiderstand im glasharten Zustande bestimmt worden war, wurden die Drähte dreimal je eine Stunde lang im Methylalkoholdampf gehalten und nach jeder einzelnen Stunde untersucht. Folgende Zusammenstellung enthält die Resultate:

Draht Nr. 28.

$2\varrho = 0,827$.

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	s	t
Glashart	18,7	54,8	-1,063	-1,059	-2,71	-0,68	0,452	18
	18,7	48,9	-0,981	-0,958				
	18,7	43,4	-0,764	-0,774				
	18,7	35,6	-0,525	-0,522				
eine Stunde im Methylalkohol- dampf $t = 66,0^{\circ}$	18,1	58,2	-1,095	-1,088	-2,06	-1,18	0,451	18
	18,1	52,4	-0,988	-0,993				
	18,1	47,9	-0,839	-0,846				
	18,1	42,0	-0,667	-0,663				
	18,3	58,5	-1,026	-1,022				
eine weitere Stunde im Methylalkohol- dampf	18,4	49,4	-0,832	-0,834	-1,92	-1,13	0,450	19
	18,3	42,9	-0,637	-0,644				
	18,4	38,7	-0,527	-0,522				
	20,0	60,6	-1,013	-1,004				
eine weitere Stunde im Methylalkohol- dampf	20,0	51,5	-0,813	-0,820	-1,68	-1,29	0,451	19
	20,0	46,4	-0,662	-0,670				
	20,0	39,4	-0,480	-0,475				

Draht Nr. 29.

 $2\varrho = 0,631$.

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	s	t
Glashart	18,7	50,4	-0,738	-0,739	-2,01	-0,47	0,446	17
	18,8	44,5	-0,598	-0,593				
	18,7	38,8	-0,455	-0,458				
	18,8	34,8	-0,363	-0,362				
eine Stunde im Methylalkohol- dampf $t = 66,0^\circ$	18,2	57,7	-0,746	-0,744	-1,33	-0,80	0,442	18
	18,2	51,7	-0,614	-0,616				
	18,2	45,8	-0,495	-0,495				
	18,2	40,4	-0,390	-0,390				
eine weitere Stunde im Methylalkohol- dampf	18,5	57,2	-0,674	-0,677	-0,96	-1,04	0,439	19
	18,5	49,4	-0,516	-0,515				
	18,5	43,9	-0,408	-0,410				
	18,5	40,1	-0,343	-0,340				
eine weitere Stunde im Methylalkohol- dampf	19,9	61,4	-0,661	-0,657	-0,74	-1,04	0,438	19
	19,9	53,2	-0,497	-0,499				
	19,9	45,3	-0,354	-0,360				
	19,9	41,1	-0,297	-0,292				

Draht Nr. 30.

 $2\varrho = 0,479$.

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	s	t
Glashart	18,7	54,2	-0,355	-0,349	-0,44	-0,75	0,393	18
	18,7	45,3	-0,236	-0,243				
	18,7	40,2	-0,186	-0,189				
	18,7	34,4	-0,134	-0,132				
eine Stunde im Methylalkohol- dampf $t = 66,0^\circ$	17,8	56,9	-0,221	-0,221	-0,01	-0,74	0,390	18
	20,1	45,1	-0,124	-0,124				
	19,2	59,1	-0,111	-0,109				
	19,2	54,5	-0,084	-0,084				
eine weitere Stunde im Methylalkohol- dampf	19,2	49,0	-0,057	-0,058	+0,32	-0,77	0,387	18
	19,2	42,6	-0,033	-0,034				
	19,2	38,4	-0,024	-0,022				
	19,8	54,6	-0,003	-0,002				
eine weitere Stunde im Methylalkohol- dampf ¹⁾	19,9	49,7	+0,009	+0,008	+0,50	-0,69	0,386	19
	19,8	45,0	0,016	0,015				
	19,9	38,2	0,019	0,019				

1) Neutraler Punkt: $(T + t) = -\frac{a}{b} = 72,5$, daher $T = 52,7^\circ$.

IX. Anlassen im Wasserdampf.

Die zur Prüfung gewählten Drähte waren:

Nr. 31 Durchmesser = 0,839 mm

" 32 " = 0,616 "

" 33 " = 0,491 "

Da aus der früheren orientirenden Untersuchung sich ergeben hatte, dass die Änderung des Härtezustandes in der ersten Stunde, in welcher die Drähte Nr. 24 und 25 im Wasserdampf gewesen, eine sehr beträchtliche war, so zogen wir es, um auch Zwischenstadien zu erhalten, vor, die Einwirkung des Wasserdampfes zunächst blos 10 Minuten, dann 20 und dann 30 Minuten währen zu lassen, und dann noch zweimal je eine Stunde. Die Resultate der Untersuchung sowohl im ursprünglichen glasharten Zustande als auch in den einzelnen Stadien des Anlassens enthält die folgende Zusammenstellung.

Draht Nr. 31.

 $2\varrho = 0,839$.

	t	T	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	s	t
Glashart	22,5	55,2	-0,658	-0,661	-1,27	-0,97	0,429	21
	22,5	51,3	-0,574	-0,571				
	22,4	44,9	-0,434	-0,433				
	22,4	39,6	-0,321	-0,322				
10 m im Wasser- dampf $t = 100^\circ$	19,7	61,0	-0,355	-0,352	-0,08	-0,95	0,414	20
	19,7	55,4	-0,282	-0,285				
	19,7	48,7	-0,214	-0,214				
	19,7	42,9	-0,159	-0,159				
weitere 20 m im Wasser- dampf	18,5	76,0	-0,187	-0,180	+0,58	-0,95	0,399	19
	18,5	65,7	-0,100	-0,101				
	18,5	49,4	-0,010	-0,019				
	18,5	37,5	+0,006	+0,010				
weitere 30 m im Wasser- dampf	18,1	63,5	+0,129	+0,131	0,91	-0,76	0,385	19
	18,1	56,9	0,134	0,132				
	18,1	50,0	0,125	0,125				
	18,1	44,5	0,114	0,114				
weitere 1 Stunde im Wasserdampf	18,2	72,4	0,350	0,349	1,64	-1,10	0,375	18
	18,2	58,8	0,322	0,322				
	18,3	51,0	0,286	0,287				
	18,3	45,4	0,256	0,255				
weitere 1 Stunde im Wasserdampf	19,2	71,4	0,484	0,482	1,92	-1,09	0,368	18
	19,3	61,4	0,435	0,435				
	19,2	55,2	0,393	0,396				
	19,3	47,2	0,333	0,331				

Draht Nr. 32.

 $2\varrho = 0,616$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e</i> · 10 ³ beobachtet	<i>e</i> · 10 ³ berechnet	<i>a</i> · 10 ⁵	<i>b</i> · 10 ⁷	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	20,7	50,7	-0,698	-0,698	-1,53	-1,12	0,439	21
	20,7	46,0	-0,577	-0,576				
	20,7	41,9	-0,463	-0,474				
10 m im Wasser- dampf <i>t</i> = 100°	19,2	56,7	-0,285	-0,282	-0,41	-0,45	0,419	20
	19,3	53,4	-0,249	-0,252				
	19,2	44,7	-0,178	-0,178				
	19,3	40,4	-0,145	-0,144				
weitere 20 m im Wasser- dampf ¹⁾	18,5	70,1	0,080	0,080	0,85	-0,79	0,403	19
	18,5	63,6	0,095	0,093				
	18,6	56,0	0,100	0,100				
	18,6	44,8	0,093	0,093				
weitere 30 m im Wasser- dampf	18,0	59,1	0,308	0,312	1,47	-0,91	0,385	19
	18,0	49,6	0,275	0,268				
	18,0	44,7	0,238	0,238				
	18,0	41,4	0,213	0,215				
weitere 1 Stunde im Wasser dampf	17,7	55,7	0,550	0,550	2,13	-0,94	0,373	18
	17,7	49,5	0,478	0,478				
	17,7	41,8	0,378	0,380				
	17,7	36,4	0,305	0,304				
weitere 1 Stunde im Wasser dampf	19,2	67,3	0,799	0,799	2,40	-0,85	0,364	18
	19,3	58,9	0,689	0,687				
	19,2	52,0	0,589	0,589				
	19,2	45,8	0,491	0,491				

Draht Nr. 33.

 $2\varrho = 0,491$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e</i> · 10 ³ beobachtet	<i>e</i> · 10 ³ berechnet	<i>a</i> · 10 ⁵	<i>b</i> · 10 ⁷	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	20,5	57,6	-0,402	-0,404	-0,078	-1,29	0,392	21
	20,6	52,3	-0,325	-0,324				
	20,6	45,9	-0,239	-0,237				
	20,6	41,2	-0,180	-0,181				
10 m im Wasser- dampf <i>t</i> = 100°	19,2	58,6	0,160	0,159	1,03	-0,81	0,371	20
	19,2	51,7	0,150	0,150				
	19,2	44,4	0,131	0,131				
	19,2	37,8	0,106	0,106				
weitere 20 m im Wasser- dampf	18,4	53,2	0,383	0,386	1,59	-0,66	0,356	19
	18,4	44,7	0,311	0,307				
	18,4	37,5	0,234	0,231				
	18,4	32,5	0,173	0,176				
weitere 30 m im Wasser- dampf	18,0	56,3	0,670	0,672	2,38	-0,84	0,342	19
	18,1	47,8	0,548	0,541				
	18,0	41,9	0,443	0,448				
	18,1	32,0	0,271	0,272				

1) Maximum bei $T = - \frac{a}{b} = 53,1$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
weitere 1 Stunde im Wasserdampf	18,0	66,1	0,934	0,946	2,83	-1,03	0,381	18
	18,0	58,6	0,843	0,830				
	18,0	51,4	0,710	0,708				
	18,0	42,1	0,530	0,534				
weitere 1 Stunde im Wasserdampf	19,3	67,8	1,135	1,134	3,18	-0,95	0,325	18
	19,3	58,1	0,948	0,951				
	19,3	50,2	0,781	0,781				
	19,3	40,8	0,552	0,552				

X. Anlassen im Anilindampf.

Der Plan der Arbeit war beim Anlassen im Anilindampf dasselbe wie im Wasserdampf. Untersucht wurden die Drähte

Nr. 34 Durchmesser 0,835 mm

" 35 " 0,627 "

" 36 " 0,481 "

Die Resultate sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

Draht Nr. 34.

$$2\varrho = 0,835.$$

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	22,1	59,2	-0,607	-0,603	-0,88	-0,92	0,417	21
	22,1	51,1	-0,447	-0,450				
	22,1	44,2	-0,330	-0,330				
	22,0	39,5	-0,253	-0,252				
10 m im Anilindampf <i>t</i> = 185°	19,5	71,0	1,499	1,508	3,80	-0,96	0,310	20
	19,5	62,8	1,309	1,302				
	19,5	52,8	1,039	1,033				
	19,5	43,6	0,765	0,769				
weitere 20 m im Anilindampf	18,7	77,5	2,855	2,862	4,35	-1,23	0,297	19
	18,7	59,8	1,400	1,391				
	18,7	49,7	1,086	1,088				
	18,7	42,9	0,866	0,869				
weitere 30 m im Anilindampf	18,2	71,0	1,820	1,824	4,59	-1,27	0,288	19
	18,2	65,1	1,662	1,656				
	18,2	56,9	1,404	1,406				
	18,2	45,9	1,045	1,045				
weitere 1 Stunde im Anilindampf	18,2	76,9	2,177	2,175	4,89	-1,25	0,279	18
	18,2	68,2	1,903	1,907				
	18,2	61,1	1,673	1,675				
	18,2	52,5	1,376	1,375				
weitere 1 Stunde im Anilindampf	19,3	88,5	2,600	2,601	5,13	-1,27	0,274	18
	19,3	74,3	2,165	2,167				
	19,3	65,9	1,889	1,886				
	19,3	58,4	1,617	1,619				

Draht Nr. 35.

 $2\varrho = 0,627$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	22,1	56,5	-0,898	-0,897	-2,09	-0,63	0,450	21
	22,2	50,4	-0,721	-0,725				
	22,1	44,4	-0,570	-0,566				
	22,1	39,1	-0,426	-0,426				
10 m im Anilindampf $t = 185^{\circ}$	19,8	65,0	1,623	1,624	4,47	-1,03	0,303	20
	19,9	57,0	1,369	1,364				
	19,9	49,2	1,094	1,101				
	19,9	42,6	0,870	0,868				
weitere 20 m im Anilindampf	18,5	75,6	2,202	2,205	5,04	-1,25	0,289	19
	18,5	66,6	1,914	1,910				
	18,6	56,2	1,540	1,542				
	18,6	45,7	1,147	1,143				
weitere 30 m im Anilindampf	18,1	72,7	2,320	2,320	5,49	-1,36	0,276	19
	18,1	63,2	1,973	1,975				
	18,1	56,0	1,700	1,698				
	18,1	48,0	1,371	1,371				
weitere 1 Stunde im Anilindampf	18,3	69,4	2,359	2,356	5,74	-1,29	0,268	18
	18,3	62,6	2,079	2,081				
	18,3	55,4	1,783	1,787				
	18,3	45,3	1,331	1,329				
weitere 1 Stunde im Anilindampf	19,2	73,5	2,599	2,597	5,98	-1,29	0,262	18
	19,3	66,2	2,284	2,287				
	19,2	57,6	1,914	1,915				
	19,3	48,7	1,500	1,499				

Draht Nr. 36.

 $2\varrho = 0,481$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	20,3	51,2	-0,296	-0,296	-0,05	-1,27	0,394	21
	20,4	46,6	-0,235	-0,235				
	20,3	41,8	-0,181	-0,180				
	20,4	38,6	-0,145	-0,146				
10 m im Anilindampf $t = 185^{\circ}$	19,2	71,8	2,193	2,195	5,05	-0,96	0,274	20
	19,2	63,7	1,899	1,893				
	19,2	57,4	1,645	1,648				
	19,2	49,4	1,326	1,325				
weitere 20 m im Anilindampf	18,5	78,5	2,634	2,632	5,57	-1,22	0,264	19
	18,5	64,3	2,086	2,089				
	18,5	54,9	1,705	1,701				
	18,5	45,2	1,279	1,280				

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>k</i>
weitere 30 m im Anilindampf	17,8	78,8	2,762	2,760	5,83	-1,83	0,256	19
	17,9	65,2	2,242	2,234				
	17,9	55,5	1,829	1,823				
	17,9	44,7	1,334	1,338				
weitere 1 Stunde im Anilindampf	17,9	72,0	2,594	2,608	5,83	-1,12	0,250	18
	17,9	64,7	2,308	2,293				
	17,9	53,8	1,805	1,798				
	17,9	46,5	1,456	1,453				
weitere 1 Stunde im Anilindampf	19,2	68,3	2,466	2,464	6,08	-1,21	0,245	18
	19,3	58,0	1,993	1,989				
	19,2	52,6	1,730	1,739				
	19,3	44,7	1,349	1,345				

XI. Anlassen im Bleibad.

Da bei der Höhe der Anlasstemperatur zu erwarten war, dass die Wirkung derselben schon in den ersten Minuten der Einwirkung eine sehr beträchtliche werden würde, so wurden die Drähte zunächst nur 1 Minute, dann weitere 30 Minuten und eine Stunde im schmelzenden Blei gehalten. Es waren die Drähte:

Nr. 37 Durchmesser 0,820 mm
 " 38 " 0,616 "
 " 39 " 0,483 "

Die Resultate der Untersuchung enthält folgende Zusammenstellung.

Draht Nr. 37.

 $2\varrho = 0,820$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	18,7	56,1	-0,263	-0,263	0,00	-0,94	0,387	18
	18,8	52,7	-0,228	-0,228				
	18,8	51,8	-0,218	-0,218				
1 m im Bleibad $t = 330^\circ$	17,8	77,5	4,131	4,131	8,20	-1,34	0,201	18
	17,8	67,5	3,506	3,506				
	17,8	59,2	2,967	2,966				
	17,8	46,9	2,132	2,132				
weitere 30 m im Bleibad	18,5	86,7	4,760	4,760	8,24	-1,20	0,199	19
	18,5	75,2	4,034	4,036				
	18,5	62,3	3,183	3,185				
	18,5	50,7	2,387	2,386				
weitere 1 Stunde im Bleibad	18,9	69,0	3,679	3,665	8,17	-1,04	0,199	19
	18,9	57,2	2,827	2,846				
	18,9	47,6	2,167	2,160				
	18,9	39,4	1,560	1,558				

Draht Nr. 38.

 $2\varrho = 0,616$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^8$ beobachtet	$e \cdot 10^8$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	18,8	50,2	-0,611	-0,607	-1,26	-0,98	0,428	18
	18,8	44,8	-0,486	-0,488				
	18,8	39,6	-0,378	-0,381				
	18,8	34,8	-0,287	-0,285				
1 m im Bleibad $t = 330^\circ$	17,6	67,6	4,252	4,255	9,50	-1,17	0,186	18
	17,7	61,3	3,743	3,742				
	17,7	53,1	3,072	3,072				
	17,6	42,7	2,208	2,209				
weitere 30 m im Bleibad	18,8	87,8	5,797	5,797	9,80	-1,31	0,184	19
	18,9	73,4	4,677	4,681				
	18,9	63,7	3,915	3,905				
	18,9	50,3	2,789	2,791				
weitere 1 Stunde im Bleibad	19,1	84,4	5,516	5,513	9,95	-1,46	0,183	19
	19,1	63,3	3,868	3,868				
	19,1	50,1	2,766	2,772				
	19,1	41,7	2,052	2,048				

Draht Nr. 39.

 $2\varrho = 0,483$.

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^8$ beobachtet	$e \cdot 10^8$ berechnet	$a \cdot 10^5$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Glashart	18,0	53,8	-0,269	-0,269	0,09	-1,16	0,382	18
	18,1	50,7	-0,234	-0,234				
	18,1	48,1	-0,207	-0,206				
1 m im Bleibad $t = 330^\circ$	17,5	56,6	2,805	2,804	8,07	-1,21	0,194	18
	17,5	51,7	2,474	2,473				
	17,5	45,8	2,059	2,065				
	17,5	39,6	1,632	1,629				
weitere 30 m im Bleibad	19,1	85,6	4,634	4,634	8,22	-1,20	0,192	19
	19,1	72,9	3,826	3,831				
	19,1	61,9	3,113	3,104				
	19,1	50,4	2,310	2,313				
weitere 1 Stunde im Bleibad	19,0	82,5	4,471	4,470	8,27	-1,22	0,191	19
	19,0	66,7	3,450	3,449				
	19,0	57,8	2,848	2,848				
	19,0	49,5	2,270	2,270				

XII. Allgemeine Resultate des Anlassens.

Die bisher angeführten Versuchsreihen bieten hinreichendes Material dar, um der Frage über den Vorgang des Anlassens glasharter Stahldrähte näher zu treten. Zur leichtern

Uebersicht sowohl als auch um zufällige Beobachtungsfehler zu eliminiren, wollen wir die zusammengehörigen drei Werthe der thermoelectrischen Constante a , wie sie sich für die drei jedesmal zur Untersuchung gewählten Drähte ergeben hatten, in einen Mittelwerth zusammenfassen.

Wir erhalten somit folgenden mittleren Verlauf des Anlassens:

I. für Methylalkoholdampf, (66°):

Einwirkungsdauer	=	0 ^h	1 ^h	2 ^h	3 ^h
$a \cdot 10^5$	=	-1,72	-1,13	-0,85	-0,64

II. für Wasserdampf (100°):

Einwirkungsdauer	=	0 ^h	$\frac{1}{6}^h$	$\frac{1}{2}^h$	1 ^h	2 ^h	3 ^h
$a \cdot 10^5$	=	-0,96	0,18	1,01	1,59	2,20	2,50

III. für Anilindampf (185°):

Einwirkungsdauer	=	0 ^h	$\frac{1}{6}^h$	$\frac{1}{2}^h$	1 ^h	2 ^h	3 ^h
$a \cdot 10^5$	=	-1,01	4,44	4,99	5,30	5,49	5,73

IV. für Bleibad (330°):

Einwirkungsdauer	=	0 ^h	$\frac{1}{6}^h$	$\frac{1}{2}^h$	$\frac{3}{2}^h$
$a =$	=	-0,39	8,59	8,75	8,80

Auf Grundlage dieser Zahlen ist in Fig. 10 Taf. IV der Verlauf des Anlassens mit der Einwirkungsdauer der Anlasstemperatur graphisch dargestellt, indem diese Dauer als Abscisse, die mittleren Veränderungen der thermoelectricischen Constante als Ordinate aufgetragen sind.

Im allgemeinen hängt also der bei einem Stahldraht vom bestimmten glasharten Anfangszustande für eine gewisse Anlasstemperatur resultirende Härtegrad nicht nur von dieser Temperatur ab, sondern auch von ihrer Einwirkungsdauer, und zwar in der Weise, dass die Einwirkungsdauer ganz besonders bei schwachen Anlasskräften, bei starken dagegen in weit geringerem Maasse sich geltend macht. Ihr Einfluss ist besonders bedeutend zu Beginn des Anlassens, nimmt dann im weiteren Verlauf des selben allmählich ab, und auch da langsamer bei schwachen, schneller bei stärkeren Anlasskräften. Der allgemeine Charakter der Curven, die diesen Verlauf darstellen, führt zu demselben Schlusse, den schon die einleitenden mit Wasserdampf angestellten Versuche ergeben hatten, dass bei hinreichend langer Einwirkung

jeder Anlasstemperatur ein bestimmter Grenzzustand der Härte entspricht.

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, wie bedeutend der Einfluss von verhältnissmässig niedrigen Anlasstemperaturen ist, besonders falls ihre Einwirkungsdauer grösser ist. Es geht daraus hervor, dass das Anlassen des glasharten Stahls offenbar schon bei noch viel niedrigeren Temperaturen beginnt, als die niedrigste von uns angewandte gewesen, ja es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass hier die Temperatur massgebend ist, bei welcher der glühende Stahldraht abgelöscht worden war. Für die Praxis der thermoelectrischen Untersuchungen glasharter Stahldrähte ergibt sich daraus die wichtige Regel, dass man die Temperatur des warmen Poles des Thermoelementes nicht viel über dieser Ablöschtemperatur nehmen und auch dieselbe nicht lange Zeit einwirken lassen darf, falls man ein einseitiges Anlassen des Drahtes vermeiden will. Dass glasharte Stahldrähte aus eben demselben Grunde nicht an die Enden der Leitungsdrähte angelöthet werden dürfen, versteht sich von selbst. Viel mehr müsste man noch diese Empfindlichkeit glasharter Stahldrähte höheren Temperaturen gegenüber bei derartigen Untersuchungen berücksichtigen, welche den Einfluss der Temperatur gewissen anderen Eigenschaften des Stahls, z. B. dem magnetischen Verhalten feststellen sollten, da ja bei solchen Fragen vorausgesetzt wird, dass das Untersuchungsmaterial selbst sich nicht ändert.

XIII. Verhalten der bei bestimmter Temperatur angelassenen Stahldrähte tieferen und höheren Temperaturen gegenüber.

Die Empfindlichkeit, welche glasharte Stahldrähte höheren Temperaturen gegenüber zeigen, selbst solchen, welche nur wenig über der Temperatur liegen, bei welcher der Draht abgelöscht worden war, musste zu der Frage führen, wie sich umgekehrt Stahldrähte, die bei einer bestimmten Temperatur angelassen worden waren, Temperaturen gegenüber verhalten, die unterhalb der Anlasstemperatur liegen, in dem Sinne nämlich, ob etwa diese Temperaturen ein weiteres Anlassen hervorbringen können, oder aber ob der

Stahl durch Anlassen bei höherer Temperatur der Einwirkung tieferer Temperaturen gegenüber unempfindlicher geworden ist.

Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurde ein Stahldraht (Nr. 26 $2\varrho = 0,85$), der früher in einem Oelbad von 250° angelassen worden war, im Wasserdampf von 100° eine Stunde lang gehalten und vorher und nachher thermoelectricisch gegen Kupfer untersucht. Die Versuche ergaben folgendes Resultat:

Vorher:			Nachher:		
t	T	$e \cdot 10^3$	t	T	$e \cdot 10^3$
16,1	89,1	4,29	16,9	73,2	3,36 (3,41)
16,1	80,7	3,84	16,9	63,2	2,85 (2,88)
16,2	68,1	3,17	16,9	56,5	2,46 (2,49)
16,2	54,6	2,43	17,0	50,2	2,10 (2,11)
16,2	44,5	1,82			
16,2	37,9	1,42			

Da hier die Temperatur t bei beiden Versuchsreihen nicht erheblich verschieden war, so kann man die thermoelectriche Kraft e blos als von der Temperaturdifferenz $T-t$ abhängig betrachten und nach dieser graphisch darstellen. Stellt man nun für die erste Versuchsreihe eine solche graphische Darstellung her und entnimmt aus derselben für die Temperaturdifferenzen der zweiten Versuchsreihe die entsprechenden Werthe der thermoelectricischen Kraft (in der Zusammenstellung in Klammern beigefügt), so zeigt ein Vergleich dieser graphisch interpolirten mit den beobachteten Werthen, dass ein weiteres Anlassen des Drahtes durch Wasserdampf nicht stattgefunden hat.

Ein Controlversuch wurde mit einem Drahte (Nr. 27 $2\varrho = 0,85$) angestellt, der früher in einem Oelbad von 200° angelassen worden war, und der dann ebenfalls eine Stunde lang der Einwirkung des Wasserdampfes von 100° ausgesetzt und vorher und nachher thermoelectricisch untersucht wurde. Die Versuche ergaben wie folgt:

Vorher:

Nachher:

<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e. 10³</i>	<i>t</i>	<i>T</i>	<i>e. 10³</i>
16,3	88,5	2,77	17,0	84,2	2,60 (2,80)
16,4	80,8	2,52	17,0	71,7	2,20 (2,20)
16,4	70,0	2,18	17,1	62,3	1,86 (1,87)
16,4	61,6	1,87	17,2	43,4	1,15 (1,15)
16,4	53,1	1,57			
16,4	46,4	1,29			

Ohne Zweifel darf man das durch diese Versuche gewonnene Resultat dahin erweitern, dass ein bei bestimmter Temperatur angelassener Stahl gegenüber der Einwirkung einer tieferen Temperatur um so unempfindlicher sich zeigt, einerseits, je tiefer diese Temperatur und je kürzer ihre Einwirkungsdauer ist, andererseits, je näher der Stahl dem Grenzzustande steht, der seiner Anlassstemperatur entspricht, so zwar, dass, falls dieser Grenzzustand erreicht ist, der Stahl dadurch der Einwirkung tieferer Temperaturen vollends entzogen ist.

Eine andere Frage schien uns von nicht weniger grosser Wichtigkeit für die nähere Einsicht in den Vorgang des Anlassens zu sein. Die früher beschriebenen Versuche legten den Gedanken nahe, dass bei einer bestimmten Drahtsorte von bestimmtem glashartem Anfangszustande der beim Anlassen resultirende Zustand nur von der Anlassstemperatur und ihrer Einwirkungsdauer abhängt, und dass insbesondere die Grenzzustände für die Anlasstemperaturen charakteristisch wären. Falls ein solcher Zusammenhang wirklich besteht, so müsste es für das Resultat gleichgültig sein, ob ein glasharter Stahldraht etwa z. B. zuerst in Wasserdampf und dann in Anilindampf, oder ob er gleich nur in Anilindampf angelassen werden würde. Diesem Gedanken gemäss wurde nun folgender Versuch angestellt.

Drei auf ihre Homogenität geprüfte Stahldrähte von verschiedener Dicke (Nr. 40, 41, 42) wurden zuerst im glasharten Zustande auf ihren Härtegrad untersucht, sodann jeder in zwei Hälften gebrochen und dann je eine Hälfte zuerst 40 Minuten im Wasserdampf von 100° und dann 10 Minuten im Anilindampf von 185° angelassen, während je die andere Hälfte blos 10 Minuten in Anilindampf gehalten

wurde, worauf schliesslich wieder alle auf den Härtezustand untersucht wurden. Die Untersuchung geschah der grösseren Einfachheit wegen durch Widerstandsbestimmungen, und zwar nach der Hockin-Matthiessen'schen Methode. Die Resultate zeigt folgende Zusammenstellung:

In Wasser- und Anilindampf:		In Anilindampf:	
Draht Nr. 40. $2\varrho = 0,85$			
Glashart	$s = 0,438$	$s = 0,430$	($t = 14^\circ$)
Angelassen	0,328	0,324	
Draht Nr. 41. $2\varrho = 0,64$			
Glashart	$s = 0,455$	$s = 0,455$	($t = 14^\circ$)
Angelassen	0,317	0,315	
Draht Nr. 42. $2\varrho = 0,49$			
Glashart	$s = 0,386$	$s = 0,387$	($t = 14^\circ$)
Angelassen	0,275	= 0,275	
Mittel: Glashart	$s = 0,426$	$s = 0,424$	($t = 14^\circ$)
Angelassen	0,307	0,305	

Ein Controlversuch wurde mit anderen drei Drähten (Nr. 43, 44, 45) angestellt. Jeder von denselben wurde zuerst im glasharten Zustande auf den Härtegrad untersucht, sodann wieder jeder in zwei Hälften gebrochen: die eine Hälfte wurde darauf zuerst 40 Minuten in Aethylalkoholdampf von 78° und dann 6 Stunden in Wasserdampf von 100° gehalten, während die andere Hälfte blos 6 Stunden in Wasserdampf von 100° gestellt wurde. Die Resultate zeigt wieder folgende Zusammenstellung:

In Aethylalkohol- u. Wasserdampf:		In Wasserdampf:	
Drath Nr. 43. $2\varrho = 0,85$			
Glashart	$s = 0,426$	$s = 0,430$	($t = 10^\circ$)
Angelassen	0,338	0,337	
Drath Nr. 44. $2\varrho = 0,66$			
Glashart	$s = 0,429$	$s = 0,437$	($t = 10^\circ$)
Angelassen	0,312	0,316	
Drath Nr. 45. $2\varrho = 0,49$			
Glashart	$s = 0,376$	$s = 0,379$	($t = 10^\circ$)
Angelassen	0,292	0,296	
Mittel: Glashart	$s = 0,410$	$s = 0,415$	($t = 10^\circ$)
Angelassen	0,316	0,314	

Beide Versuchsreihen berechtigen den Schluss zu ziehen, dass die Wirkung einer Anlasstemperatur auf den Härtezustand des Stahls von bestimmter Sorte unabhängig ist von der etwa vorausgegangenen Wirkung einer tiefen Anlasstemperatur, und zwar in der Weise, dass die Wirkung der letztern um so mehr und vollständiger verwischt wird, je länger die höhere Anlasstemperatur eingewirkt hat.

XIV. Verhalten ausgeglüther Stahldrähte.

Die thermoelectrische Stellung des Stahls in verschiedenen Härtezuständen wurde bis jetzt auf Silber bezogen, also auf ein ganz willkürlich gewähltes Metall. Es würde ohne Zweifel als mehr naturgemäß und übersichtlich erscheinen, dieses, für den behandelten Gegenstand fremde Element aus der Betrachtung vollends zu eliminiren und die thermoelectrische Stellung des Stahls auf Stahl selbst in einem bestimmten Härtegrade zu beziehen. Als geeignetsten würde man dafür einen Extremgrad erachten und zwar besonders denjenigen des weichen ausgeglühten Stahls. Soll aber dieser zum Ausgangspunkt gewählt und als der Härtegrad Null bezeichnet werden, so setzt dies voraus, dass derselbe ein vollends bestimmter und selbst bei verschiedenem Stahl ein gleicher ist. Ueber diese Frage stellten wir eine besondere Untersuchung an, aus welcher hervorgeht, dass jene Voraussetzung nicht haltbar ist; vielmehr weichen die Resultate schon bei Drähten, angeblich derselben, also jedenfalls nicht viel verschiedener Sorten ziemlich beträchtlich ab.

Die Drähte wurden behufs vollständigen Ausglühens zusammen in Hammerschlag eingesetzt und in einem Gasrohr, das wieder in Lehm eingehüllt wurde, stark geglüht; die einhüllenden Medien bewirkten dann ein sehr langsames und allmähliches Erkalten der Drähte.

Es mögen nun als Beispiel die Drähte Nr. 46, 47 und 48 angeführt werden:

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Nr. 46 $2\varrho = 0,843$	18,7	87,7	5,154	5,153	8,83	1,28	0,181	19
	18,7	67,3	3,761	3,757				
	18,7	54,2	2,798	2,804				
	18,7	45,5	2,150	2,147				
Nr. 47 $2\varrho = 0,625$	23,0	85,7	5,760	5,774	10,78	1,45	0,160	19
	22,7	68,1	4,312	4,298				
	22,6	51,7	2,829	2,824				
	22,4	40,6	1,791	1,795				
Nr. 48 $2\varrho = 0,485$	19,0	84,0	5,031	5,008	9,03	1,28	0,174	19
	19,0	64,3	3,587	3,605				
	19,0	50,8	2,571	2,585				
	19,0	37,9	1,578	1,568				

Zum Vergleich wurden mit den Stahldrähten zugleich Eisendrähte von verschiedener Sorte geglüht und im ausgeglühten Zustande untersucht. Als Beispiel sind im Folgenden die Eisendrähte I, II, III angeführt:

	<i>t</i>	<i>T</i>	$e \cdot 10^3$ beobachtet	$e \cdot 10^3$ berechnet	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^7$	<i>s</i>	<i>t</i>
Nr. I $2\varrho = 0,966$	18,7	79,6	6,161	6,168	11,93	1,84	0,138	19
	18,8	66,3	4,933	4,927				
	18,7	54,3	3,776	3,771				
	18,8	44,9	2,805	2,809				
Nr. II $2\varrho = 0,630$	18,6	78,0	5,832	5,824	11,19	1,43	0,135	19
	18,6	64,2	4,558	4,561				
	18,6	53,4	3,525	3,535				
	18,6	43,4	2,561	2,555				
Nr. III $2\varrho = 0,312$	18,5	86,9	5,937	5,935	10,24	1,48	0,147	19
	18,5	68,1	4,430	4,442				
	18,5	54,3	3,289	3,278				
	18,5	40,1	2,021	2,023				

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Stahl sowohl wie Eisen gerade im ausgeglühten Zustande am empfindlichsten den Einfluss fremder Beimischungen anzeigt, und dass auf solche die Abweichungen einzelner Resultate zurückzuführen sind. Derartiges Verhalten ist nicht ohne Analogie in diesem Gebiete. So weiss man, dass Legirungen, z. B. Gold-Silber fremde, natürlich sehr geringe, Beimischungen vertragen, ohne dass diese auf den galvanischen Leitungswiderstand und thermoelectriche Stellung grossen Einfluss hätten; dagegen ist dieser Einfluss sofort ein ganz bedeutender, so-

bald man es mit den Extremzuständen der Legirungen, d. h., mit reinem Silber und reinem Gold zu thun hat.

Der Vergleich zwischen den beiden Zusammenstellungen zeigt überdies, wie nahe ausgeglühter Stahl dem ausgeglühten Eisen kommt, sowohl thermoelectricisch als auch in Bezug auf galvanisches Leitungsvermögen.

XV. Beziehung zwischen galvanischem Leitungswiderstand des Stahls und dessen thermoelectricischer Stellung.

Die bisher angeführten Versuchsreihen, bei denen im ganzen 86 zusammengehörige Werthe vom specifischen Leitungswiderstand verschiedener Stahldrähte und deren thermoelectricischen Constanten ermittelt worden sind, liefern ein umfassendes Material zur Beantwortung der Frage, ob und in welcher Weise diese beiden Eigenschaften voneinander abhängen. Zu diesen 86 Werthepaaren mögen auch noch folgende vier hinzukommen, welche wir bei Stahldrähten erhalten haben, die ursprünglich zu einem besondern Zwecke 6 Stunden lang in Wasserdampf gehalten wurden. Es ergab sich bei diesen:

Draht Nr.	2ϱ	$\alpha \cdot 10^5$	s	t
49	0,574	2,01	0,379	19
50	0,554	4,32	0,311	19
51	0,531	4,30	0,287	19
52	0,344	4,13	0,304	19

Wir haben also im ganzen 90 zusammengehörige Werthepaare vom galvanischen Leitungswiderstand $s = x$ und thermoelectricischer Constante $\alpha \cdot 10^5 = y'$ bei sehr verschiedenen Härtegraden des Stahls. Dass ein Parallelismus zwischen diesen beiden Grössen besteht, trat schon bei einzelnen Zusammenstellungen deutlich hervor.

Zur leichtern Uebersicht entwerfen wir eine graphische Darstellung dieses Zusammenhangs, indem wir x als Abscisse und y als Ordinate auftragen. Wir erhalten dadurch 90 Punkte (Taf. VIII Fig. 11), die sich in eine Zone reihen, die in der Mitte ziemlich schmal, gegen das eine Ende, wo $y' = 0$ ist, etwas mehr sich ausbreitet, im ganzen aber einen bestimmt charakterisierten Verlauf zeigt, der entschieden geradlinig ist. Es kann also mit grösster Wahrscheinlichkeit-

keit der Zusammenhang zwischen y' und x durch eine lineare Gleichung von der Form:

$$(1) \quad y' = m - nx$$

dargestellt werden. Legt man nun diese Gleichung der Rechnung zu Grunde, indem man aus allen vorliegenden Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate die Constanten m und n rechnet, so erhält man:

$$m = 16,57, \quad n = 41,07.$$

Von diesen beiden Constanten hat die eine m eine nur bedingte Bedeutung, insofern als sie von der Wahl desjenigen Metalles — in unserem Falle des Silbers — abhängt, auf welches die thermoelectriche Stellung des Stahles bezogen wird. Dies gilt nun nicht mehr von der Differenz $m - y'$, welcher eine von dieser Wahl ganz unabhängige Bedeutung zukommt. Es erscheint also als zweckmässig, diese Differenz $m - y'$ als neue thermoelectriche Variable $= y$ einzuführen, wodurch die Beziehung 1) die einfachere Form:

$$(2) \quad y = nx$$

annimmt, aus welcher dann das für den behandelten Gegenstand fremde Element Silber eliminiert erscheint. . Mathematisch aufgefasst wäre dann m eine auf experimentellem Wege stets aufzufindende Constante, durch welche eine spezielle Wahl des Coordinatensystems bestimmt wird. Physikalisch würde m die auf Silber bezogene thermoelectriche Constante des Stahls in einem solchen Zustande bedeuten, in welchem sein galvanischer Leitungswiderstand = 0 wäre, und auf diese bestimmte Anfangsstellung würde sich dann die neue thermoelectriche Variable y beziehen.

Die Einführung dieser neuen Variablen, welche wir als den absoluten thermoelectricchen Härtegrad des Stahls bezeichnen wollen, beruht auf ähnlicher Ueberlegung wie die Einführung der absoluten Temperatur durch die lineare Beziehung zwischen dem Volumen eines Gases und seiner auf irgend einen Nullpunkt bezogenen Temperatur, allerdings mit dem Unterschied, dass dem absoluten Nullpunkt durch die mechanische Wärmetheorie eine wirkliche physikalische Bedeutung zukommt, während in unserem Falle der thermo-

electrische Nullpunkt m nur die Bedeutung eines zweckmässigen und von jeder Willkür unabhängigen Ausgangspunktes beizulegen ist.

Die einfache Gleichung (2), welche dadurch gewonnen wird, gilt dann nur innerhalb bestimmter Grenzen in ähnlicher Weise, wie in der Elasticitätstheorie die Gleichung, durch welche die Verlängerung eines Drahtes oder Stabes als proportional der Mehrbelastung desselben bestimmt wird, und die Einführung der Constante m als entsprechend dem Stahl in einem solchen Zustande, in welchem sein galvanischer Leitungswiderstand = 0 wäre, hat eine Berechtigung in ähnlicher Weise wie die Einführung des Elasticitätsmoduls als derjenigen Mehrbelastung eines Stabes oder Drahtes vom Querschnitte = 1, bei welcher sich derselbe auf doppelte Länge ausdehnen würde.

Es folgt nun eine übersichtliche Zusammenstellung, welche zeigen soll, wie gross die Abweichungen sind zwischen den beobachteten ($m - y' = y$) und den berechneten (nx) absoluten thermoelectricischen Härtegraden:

Nr.	y	nx	Differenz	Nr.	y	nx	Differenz
47	5,8	6,4	-6	35	10,6	10,8	-2
38	6,6	7,5	-9	36	10,7	10,3	4
38	6,8	7,6	-8	36	10,7	10,5	2
38	7,1	7,6	-5	20	10,8	10,6	2
5	7,5	7,7	-2	35	10,8	11,0	-2
48	7,5	7,2	3	36	11,0	10,8	2
46	7,7	7,4	3	35	11,1	11,3	-2
2	8,1	8,1	0	11	11,1	10,8	3
39	8,3	7,9	4	34	11,4	11,3	1
1	8,3	8,3	0	36	11,5	11,3	2
4	8,3	8,7	-4	35	11,6	11,9	-3
37	8,3	8,2	1	10	11,6	11,2	4
39	8,3	7,9	4	16	11,6	11,6	0
37	8,4	8,3	1	34	11,7	11,5	2
37	8,4	8,2	2	34	12,0	11,8	2
39	8,5	8,0	5	17	12,1	12,2	-1
6	8,9	9,0	-1	23	12,1	12,2	-1
3	9,2	9,4	-2	35	12,1	12,4	-3
9	9,2	8,9	3	34	12,2	12,2	0
13	9,3	9,0	3	50	12,3	12,8	-5
8	9,7	10,1	-4	51	12,3	11,8	5
12	9,8	10,0	-2	14	12,3	11,9	4
7	10,0	9,9	1	52	12,5	12,5	0
36	10,5	10,1	4	15	12,5	12,3	2

Nr.	y	zn	Differenz	Nr.	y	nx	Differenz
19	12,5	12,5	0	39	16,5	15,7	8
21	12,6	12,8	- 2	37	16,6	15,9	7
34	12,8	12,7	- 1	30	16,6	16,0	6
22	13,0	13,5	- 5	36	16,6	16,2	4
33	13,4	13,4	0	33	16,6	16,1	5
18	13,6	13,6	0	31	16,7	17,0	- 3
33	13,7	13,6	- 1	32	17,0	17,2	- 2
32	14,2	14,9	- 7	30	17,0	16,2	8
33	14,2	14,0	- 2	29	17,3	18,0	- 7
32	14,5	15,3	- 8	34	17,4	17,1	3
49	14,6	15,6	- 10	29	17,5	18,0	- 5
31	14,7	15,1	- 4	38	17,8	17,6	2
31	15,0	15,4	- 4	31	17,8	17,6	2
33	15,0	14,6	- 4	29	17,9	18,1	- 2
32	15,1	15,8	- 7	32	18,1	18,0	1
33	15,5	15,3	- 2	28	18,3	18,5	- 2
31	15,6	15,8	- 2	28	18,5	18,5	0
32	15,7	16,5	- 8	29	18,6	18,3	3
31	16,0	16,4	- 4	28	18,8	18,5	1
30	16,1	15,9	- 2	35	18,7	18,5	2
30	16,2	15,9	- 3	28	19,3	18,6	7

Betrachtet man kritisch diese Zusammenstellung, indem man besonders die übrig bleibenden Fehler in's Auge fasst, so fallen die verhältnismässig grossen Abweichungen auf, die gleich zu Anfang bei weichen Stahlstäben auftreten. Es wäre nicht unmöglich, dass der Verlauf der Curve $y = f(x)$ zu Anfang nicht geradlinig wäre, wohl aber mit zunehmendem x rasch in einen geradlinigen übergehen würde. In der That zeigen die weiteren übrig bleibenden Fehler im ganzen keinen Gang und bewegen sich auch bis auf wenige Ausnahmen in engen Grenzen. Bei Methylalkoholdrähten, Nr. 28, 29 und 30, zeigen die Fehler einen Gang. Es folgen mit abnehmendem y die Fehler in folgender Weise auf einander:

Nr. 28	7	1	0	- 2
" 29	3	2	- 5	- 7
" 30	8	6	3	2

Mit anderen Worten: beim fortschreitenden Anlassen wurde bezüglich der thermoelectricischen Constante eine fortschreitende Änderung gefunden, mit welcher der Widerstand nicht gleichen Schritt hielte. Es dürfte dies mit dem Umstände zusammenhängen, dass bei Methylalkohol die Anlasskraft eine zu geringe ist, wodurch wahrscheinlich die Anlasswir-

kung von der Oberfläche aus in's Innere langsam fortschreitet; dadurch findet man dann wohl im thermoelectricischen Verhalten eine Änderung, nicht aber im gleichen Schritt beim Widerstand, der nicht von der oberflächlichen Beschaffenheit des Drahtes, sondern von der innern abhängt. In der That stimmen darin die drei Drähte so auffallend überein, dass dies nicht in Beobachtungsfehlern begründet sein kann, sondern einen sachlichen Grund haben muss. Auch bei Stahlstäben, die in Wasserdampf gehalten wurden, zeigt sich ein ähnlicher Gang, wenn auch bei weitem nicht so ausgesprochen.

XVI. Fehlerquellen.

Die in der Zusammenstellung des vorigen Artikels auftretenden, mitunter grösseren Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung regen die Frage an, inwiefern dieselben durch Beobachtungsfehler sich erklären lassen, und geben damit Veranlassung, noch auf eine Kritik der angewandten Methoden bezüglich der möglichen Fehlerquellen näher einzugehen.

Was zunächst die Bestimmung der thermoelectricischen Constante betrifft, so sind als Fehlerquellen zu erwähnen: die Veränderlichkeit des Reductionsfactors des Galvanometers, zum Theil in der Veränderlichkeit der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus, zum Theil in Temperaturschwankungen begründet; die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes; der Einfluss störender fremder thermoelectricischer Kräfte und schliesslich die Unsicherheiten der Temperaturbestimmung, besonders bei höheren Temperaturen. Was die ersten beiden Fehlerquellen betrifft, so kann man denselben durch öftere Wiederholung der Bestimmung begegnen. Wie wir den Einfluss störender fremder Thermokräfte zu eliminiren suchten, wurde früher schon erwähnt. Derselbe macht sich besonders bei kleinen beobachteten electromotorischen Kräften relativ sehr geltend, also bei Stahldrähten, welche nahe bei Silber liegen.

Die Zusammenstellung des vorigen Artikels zeigt auch, dass die übrig bleibenden Fehler gerade in dieser Lage, wo also y' nahe = 0 ist, am grössten sind. Noch mehr als dem

letztern ist dies aber einem andern Umstand zuzuschreiben, der besonders hervorgehoben zu werden verdient. Das thermo-electrische Verhalten ist nämlich durch zwei Constanten a und b bestimmt, die in die Gleichung:

$$e = a(T - t) + b(T^2 - t^2)$$

eintreten. Es ist dann klar, dass, falls die Constante a durch Rechnung richtig ausfallen soll, auch die Constante b richtig ermittelt werden muss.

Zwar ist b bedeutend kleiner als a , allein dafür tritt auch b mit der Temperatursumme multiplicirt der Constante a gegenüber, indem ja die Gleichung lautet:

$$e = (T - t)[a + b(T + t)].$$

Soll aber b richtig bestimmt werden, so müsste man die Temperaturen T und t in möglichst grosser Differenz variiren, — darin ist aber gerade bei glasharten Drähten in der Natur der Sache selbst eine Grenze gesetzt, da T , falls ein einseitiges Anlassen des Stahls vermieden werden soll, nur mässig hoch genommen werden darf, und man t wiederum ohne grosse Umständlichkeit nicht tief genug wählen kann. Man sieht auch oft bei früheren Zusammenstellungen, bei vielen Werthen von a , die man eher grösser oder kleiner erwartet hätte, dass da gerade der zugehörige Werth b von dem mittlern mehr abweicht. Auch mussten wir bei den Berechnungen von den vorliegenden 90 Beobachtungsreihen nach der Methode der kleinsten Quadrate schliesslich der Ueberzeugung Raum geben, dass die Anzahl einzelner Beobachtungen zu klein war. Es geschah zur Vereinfachung der ohnehin äusserst mühsamen und zeitraubenden Rechnung, dass wir blos 4 oder 6 Beobachtungen bei jeder Reihe angestellt hatten; allein für eventuelle künftige Bestimmungen müsste man bei weitem mehr einzelne Beobachtungen anstellen, falls a und b bei den sonstigen Fehlerquellen blos auf wenigstens ein Prozent richtig ausfallen sollen. Wir erkannten dies hauptsächlich daran, dass die Werthe a und b nicht unbeträchtlich anders ausfielen, je nachdem sie mit Zugrundelegung der Gleichung:

$$y = ax + bxu \quad \text{oder} \quad \frac{y}{x} = a + bu$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden.

Was ferner die Bestimmungen des galvanischen Leitungswiderstandes betrifft, so wäre der Einfluss der Temperatur, welcher bei der bisherigen Unkenntniß der Temperaturcoefficienten nicht zu eliminiren war, und ferner die Schwierigkeiten der Querschnittsbestimmungen zu erwähnen. Da die Dicke der untersuchten Drähte im Mittel etwa $\frac{1}{3}$ mm betrug, so müsste man den mittlern Durchmesser bis auf $\frac{1}{100}$ mm genau bestimmen, falls der mittlere Querschnitt auf ein Prozent genau ausfallen soll, und bei noch dünneren Drähten noch genauer, was wohl weder mit Mikroskop noch mit Dichtigkeitsbestimmungen möglich ist. Endlich wäre der Fehler zu erwähnen, den bei der gewöhnlichen Brückenmethode die Uebergangswiderstände, so wie der Einfluss des Löthens hervorgebracht hätte; indessen haben wir uns von diesen später durch Anwendung der Hockin-Matthiessen'schen Methode völlig unabhängig gemacht.

Zu diesen in den Methoden liegenden Fehlerquellen kommen schliesslich diejenigen hinzu, welche mehr in der Sache selbst begründet sind. Es wurde bereits erwähnt, dass wir Grund hatten zu vermuten, dass die Stahldrähte nicht alle genau derselben Stahlsorte angehörten, und es ist wohl wahrscheinlich, dass verschiedene Stahlsorten sich vielleicht qualitativ gleich oder quantitativ verschieden verhalten.

XVII. Schluss.

Es möge nun zum Schluss erlaubt sein, noch einen Rückblick auf die ganze vorliegende Untersuchung zu werfen und die Hauptresultate derselben mit einigen sich daran anschliessenden Folgerungen hervorzuheben. Mit Absicht wollen wir uns dabei theoretischer Speculationen enthalten und uns blos auf das Thatsächliche beschränken.

Vor allem fesselt das Interesse im hohen Grad der bis jetzt so wenig aufgeklärte Vorgang der Stahlhärtung selbst, so wie die bedeutende Verschiedenheit der beiden extremen Zustände des Stahls, des glasharten und des ausgeglühten, wie sie sich in den beiden bis jetzt wenig beachteten Wirkungen, den thermoelectricischen und galvanischen, zeigt. Der grösste beobachtete thermoelectricische Abstand zwischen diesen

beiden Zuständen betrug $10,78 - (-2,76) = 13,5$, und das Verhältniss der specifischen Widerstände $\frac{0,48}{0,16} = 3,0$. Gerade diese grosse, ohne ein ähnliches Beispiel dastehende Empfindlichkeit, mit welcher sich die thermoelectricchen und galvanischen Eigenschaften des Stahls mit dessen Härtegrade ändern, lässt dieselben insbesondere in ihrer Vereinigung bei der Definition des absoluten Maasses als geeignet für Unterscheidung und Messung der Stahlhärte erscheinen. Weiter ist der ebenso wenig aufgeklärte Vorgang des Anlassens hervorzuheben, durch welchen man vom glasharten Zustande durch alle Zwischenstadien bis zum ausgeglühten gelangen kann. Für das Resultat sind dabei zwei Factoren massgebend: die Anlasstemperatur und ihre Einwirkungsdauer. Auch wenn die erstere relativ gering ist, kann man bedeutende Anlasswirkungen hervorbringen, falls die letztere hinreichend gross ist. Grössere Bedeutung liegt ohne Zweifel in den zu jeder Anlasstemperatur zugehörigen Grenzzuständen, aus denen der eine Factor, die Einwirkungsdauer, eliminiert erscheint. Es ist bemerkenswerth, dass diese Grenzzustände von etwa vor ausgegangenen Anlassen durch tiefere Temperatur unabhängig und somit für jede Anlasstemperatur charakteristisch sind.

Durch alle diese Resultate ist ein weites neues Feld für Forschungen über das Verhalten des Stahls bei verschiedenen Härtezuständen in anderen als den in dieser Arbeit untersuchten Eigenschaften eröffnet, und man wird auch erkennen, dass durch die bis jetzt gewonnenen Resultate auch ein bestimmter Plan der Bearbeitung als besonders zweckmässig und vorwurfsfrei förmlich vorgezeichnet wird.

Vorzüglich ist es das magnetische Verhalten des Stahls, an welches sich für die Physik ein besonderes Interesse knüpft. Die über diesen Gegenstand bereits vorliegenden, mitunter gründlichen Arbeiten weisen alle auf die Schwierigkeit hin, mit welcher man dabei insofern stets zu kämpfen hat, als der „Stahl“ kein bestimmt charakterisirter Körper ist, als man es vielmehr stets mit verschiedenen Stahlsorten zu thun hat, wobei die Resultate schwer mit einander vergleichbar sind. Ja man kann hinzufügen, dass man selbst

bei einer und derselben Stahlsorte jeden einzelnen Draht als ein selbständiges Individuum zu betrachten hat, da ja auch die Dimensionsverhältnisse auf das magnetische Moment nicht ohne Einfluss sind.

Dadurch aber stellt sich als der einzige richtige Plan derjenige her, einen und denselben Stahldraht durch Anlassen durch recht viele Härtezustände, vom glasharten bis zum ausgeglühten, durchzuführen, und da werden es wiederum die für jede Anlasstemperatur charakteristischen Grenzzustände sein, welche man allen anderen bevorzugen wird; um so mehr, als jeder von diesen Grenzzuständen von den vorausgegangenen unabhängig ist.

Auf diese Weise wird es möglich sein, unabhängig von der Zusammensetzung des Stahls, insbesondere dem Kohlenstoffgehalt, ferner unabhängig von den Dimensionsverhältnissen, das magnetische Verhalten blos in seiner Abhängigkeit von der einen Variablen, dem Härtezustande zu studiren. Gelingt es, Beziehungen dabei zu ermitteln, so müsste man dann denselben Gang bei Stahlstäben derselben Sorte, aber verschiedenen Dimensionen festhalten und schliesslich auch die Zusammensetzung des Stahls mit in Betracht ziehen. Nebenbei würde man, falls man zur Charakterisirung des Härtegrades sowohl die thermoelectrische Constante, als auch den galvanischen Leitungswiderstand bestimmt, die zwischen diesen beiden Grössen bestehende Beziehung, die wir bei verschiedenen Drähten erhalten haben, bei einem und demselben Draht, und zwar bei seinen Grenzzuständen vorwurfsfreier studiren und dabei auch den Verlauf dieser Grenzzustände mit der zugehörigen Anlasstemperatur mit in Betracht ziehen können. Alle diese, sowie auch ähnliche, besonders technisch wichtige Fragen, betreffend die Veränderlichkeit der Eigenschaften der Festigkeit und Zähigkeit des Stahls mit seinem Härtezustande, müssen späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

XIV. Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper; von A. Ritter in Aachen.

Neunte Abtheilung.

§ 34. Gasförmiger Weltkörper mit festem kugelförmigen Kerne.

Wenn die Masse der atmosphärischen Hülle eines Weltkörpers so gross ist, dass die Gravitationswirkung der Atmosphäre nicht mehr als verschwindend klein gegen die Gravitationswirkung des ganzen Weltkörpers vernachlässigt werden darf, so hat man den letztern als einen gasförmigen Weltkörper mit festem, kugelförmigen Kerne zu behandeln. Zur Ermittelung des Gesetzes, nach welchem die Höhe der Atmosphäre mit der Oberflächentemperatur des festen, kugelförmigen Kernes sich ändert, kann die in § 30 gefundene allgemeine Differentialgleichung benutzt werden. Ueber den Gang der hierbei anzuwendenden Untersuchungsmethode kann man sich orientiren, indem man jene allgemeine Differentialgleichung zunächst auf diejenigen beiden speciellen Fälle anwendet, für welche das Resultat der Integration durch einen geschlossenen mathematischen Ausdruck sich darstellen lässt.

Der Werth $n = 0$ (oder $k = \infty$) entspricht dem Falle einer überall gleich grossen Dichtigkeit (von der Grösse $\gamma = \gamma_0$), und nach Gleichung (293) wird für diesen Fall:

$$(325) \qquad m^2 = \frac{4\pi k^2 r^4 \gamma}{E \epsilon_0}.$$

Wenn mit P die Masse und mit q die Dichtigkeit des festen kugelförmigen Kernes bezeichnet wird, so ist nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze:

$$(326) \qquad v_0 = \frac{Pr^2}{Ea^2} = \frac{4\pi a q r^2}{3E}$$

zu setzen, und nach Substitution des hieraus für E zu entnehmenden Werthes kann man der vorhergehenden Gleichung auch die folgende Form geben:

$$(327) \quad m^2 = \frac{3\alpha v_0 \gamma}{\alpha^2 r_0 q}.$$

Als Anfangszustand kann derjenige Zustand gewählt werden, in welchem die Atmosphäre sich befand, als $\gamma = q$ war, und wenn mit α_0 der diesem Anfangszustande entsprechende Werth der Verhältnisszahl $\alpha = \frac{a}{kr}$ bezeichnet wird, so ergeben sich für die während der Zustandsänderung unverändert bleibende Masse der Atmosphäre die Werthe:

$$(328) \quad \frac{4}{3} \left(\frac{a}{\alpha} \right)^3 \pi \gamma (1 - \alpha^3) = \frac{4}{3} \left(\frac{a}{\alpha_0} \right)^3 \pi q (1 - \alpha_0^3).$$

Mit Benutzung des aus dieser Gleichung für das Verhältniss $\frac{\gamma}{q}$ zu entnehmenden Werthes erhält man nunmehr für die Constante m^2 den Ausdruck:

$$(329) \quad m^2 = \frac{3\alpha v_0 \alpha (1 - \alpha_0^3)}{r_0 \alpha_0^3 (1 - \alpha^3)}.$$

Die allgemeine Differentialgleichung nimmt für den vorliegenden Fall die folgende Form an:

$$(330) \quad \frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} + m^2 = 0.$$

Das Integral dieser Differentialgleichung lässt sich darstellen durch die Gleichung:

$$(331) \quad y = B + \frac{C}{x} - \frac{m^2}{6} x^3,$$

in welcher B und C constante Grössen bedeuten, deren Werthe aus den gegebenen Grenzbedingungen zu berechnen sind. Für $x = \alpha$ wird $y = 1$, und für $x = 1$ wird $y = 0$, folglich ist:

$$(332) \quad B = \frac{m^2 (1 - \alpha^3) - 6\alpha}{6 (1 - \alpha)},$$

$$(333) \quad C = \frac{6\alpha - m^2 (\alpha - \alpha^3)}{6 (1 - \alpha)}.$$

Für den ersten Differentialquotienten von y erhält man hier-nach den Ausdruck:

$$(334) \quad \frac{dy}{dx} = \frac{m^2(\alpha - \alpha^3) - 6\alpha}{6(1-\alpha)x^3} - \frac{m^2}{3}x,$$

Wenn man in Gleichung (286), welcher man für den vorliegenden Fall die folgende Form geben kann:

$$(335) \quad v = -\frac{\alpha \tau_0}{a} \frac{dy}{dx},$$

den obigen Werth für den Differentialquotienten $\frac{dy}{dx}$ einsetzt, so erhält man die Gleichungen:

$$(336) \quad v = \frac{\alpha \tau_0}{a} \left\{ \frac{m^2 x}{3} + \frac{6\alpha - m^2(\alpha - \alpha^3)}{6(1-\alpha)x^2} \right\},$$

$$(337) \quad v_0 = \frac{\tau_0}{a} \left\{ \frac{m^2(2\alpha^2 - \alpha - 1)}{6} + \frac{1}{1-\alpha} \right\}.$$

Nach Substitution des in Gleichung (329) für m^2 gefundenen Werthes nimmt die letztere Gleichung, für τ_0 aufgelöst, die folgende Form an:

$$(338) \quad \tau_0 = \frac{\alpha v_0(1-\alpha)}{2} \left\{ 2 + \frac{(1-\alpha_0^3)(\alpha + \alpha^2 - 2\alpha^3)}{\alpha_0^3(1-\alpha^3)} \right\}.$$

Wenn mit τ_{00} der dem Werthe $\alpha = \alpha_0$ entsprechende Anfangswert von τ_0 bezeichnet wird, oder derjenige Werth, welchen die Grösse τ_0 hatte, als die Dichtigkeit der atmosphärischen Hülle so gross war wie die Dichtigkeit des kugelförmigen Kernes, so ist nach obiger Gleichung:

$$(339) \quad \tau_{00} = \frac{\alpha v_0 (1-\alpha_0^2)}{2 \alpha_0^2}$$

zu setzen, und wenn man die vorhergehende Gleichung durch die letztere dividirt, so erhält man die Gleichung:

$$(340) \quad \frac{\tau_0}{\tau_{00}} = \frac{\alpha_0^2(1-\alpha)}{(1-\alpha_0^2)} \left\{ 2 + \frac{(1-\alpha_0^3)(\alpha + \alpha^2 - 2\alpha^3)}{\alpha_0^3(1-\alpha^3)} \right\}.$$

Für ein dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze unterworfenes Gas ist $\frac{\tau_0}{\tau_{00}} = \frac{T_0}{T_{00}}$ zu setzen; man kann daher mittelst obiger Gleichung für jeden gegebenen Werth der Atmosphärenhöhe $H = \frac{a}{\alpha} - a$ den zugehörigen Werth der Oberflächentemperatur des festen kugelförmigen Kernes berechnen.

Wenn man z.B. $\alpha_0 = \frac{1}{2}$ setzt, so erhält man die folgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

$\alpha = \frac{a}{a+H} =$	0	0,25	$\frac{1}{3}$	0,375	0,4	0,5	1
$\frac{T_0}{T_{00}} = \frac{T_0}{T_{00}} =$	$\frac{2}{3}$	1	1,043	1,048	1,046	1	0
$\frac{T}{q} =$	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{7}{16}$	0,3897	0,4786	1	∞

Während die Atmosphärenhöhe von ∞ bis 0 abnimmt, findet in diesem Falle anfangs ein Zunehmen jener Oberflächentemperatur statt. Innerhalb der Grenzen $T_0 = \frac{2}{3} T_{00}$ und $T_0 = 1,048 T_{00}$ entsprechen jedem bestimmten Werthe der Oberflächentemperatur zwei verschiedene Werthe der Atmosphärenhöhe, so z. B. dem Werthe $T_0 = T_{00}$ die beiden Werthe $H=3a$ und $H=a$. Für $T_0 = 1,048 T_{00}$ fallen diese beiden Werthe zusammen, und wenn die Oberflächentemperatur des festen kugelförmigen Kernes grösser ist als $1,048 T_{00}$, so kann der Gleichgewichtszustand auf die hier vorausgesetzte Weise überhaupt nicht mehr existiren.

Zu analogen Resultaten führt die Untersuchung desjenigen Gleichgewichtszustandes, welcher dem Werthe $n=1$ (oder $k=2$) entspricht. Nach Gleichung (293) wird für diesen Fall:

$$(341) \quad m^q = \frac{2\pi a^2 r^2 \gamma_0}{a^2 E t_0},$$

und durch directe Integration der Differentialgleichung (311) erhält man (unter Berücksichtigung der gegebenen Grenzbedingungen) für diesen Fall die Gleichung:

$$(342) \quad y = \frac{\alpha \sin(m - mx)}{x \sin(m - ma)}.$$

Wenn die ganze Masse des Weltkörpers im gasförmigen Aggregatzustande sich befände, so würde nach § 31 die Constante m gleich π zu setzen sein. Denkt man sich bei diesem Zustande die innere Kugel vom Halbmesser a in einen festen Körper verwandelt, und betrachtet man den auf solche Weise definirten Zustand der atmosphärischen Hülle als Anfangszustand für die später folgende Zustandsänderung, so erhält man nach Gleichung (341) für jenen Anfangszustand,

(indem man mit τ_{00} und γ_{00} , resp. die Anfangswerte der Grössen τ_0 und γ_0 bezeichnet) die Bedingungsgleichung:

$$(343) \quad \pi^2 = \frac{2\pi a^2 r^2 \gamma_{00}}{\alpha_0^2 E \tau_{00}},$$

und wenn man die Gleichung (341) durch diese letztere dividiert, so gelangt man zu der folgenden Gleichung:

$$(344) \quad \frac{m^2}{\pi^2} = \frac{\alpha_0^2 \cdot \gamma_0}{\alpha^2 \cdot \gamma_{00}} \cdot \frac{\tau_{00}}{\tau_0}.$$

Aus Gleichung (342) erhält man für den ersten Differentialquotienten von y den Ausdruck:

$$(345) \quad \frac{dy}{dx} = - \frac{a}{\sin(m-m\alpha)} \left\{ \frac{m \cos(m-mx)}{x} + \frac{\sin(m-mx)}{x^2} \right\},$$

und wenn man in Gleichung (286), welcher man für den vorliegenden Fall die folgende Form geben kann:

$$(346) \quad v = - \frac{2\alpha \tau_0}{a} \cdot \frac{dy}{dx},$$

den obigen Werth für den Differentialquotienten $\frac{dy}{dx}$ substituiert, so erhält man die Gleichungen:

$$(347) \quad v = \frac{2\alpha^2 \tau_0}{a \sin(m-m\alpha)} \left\{ \frac{m \cos(m-mx)}{x} + \frac{\sin(m-mx)}{x^2} \right\},$$

$$(348) \quad v_0 = \frac{2\tau_0}{a \sin(m-m\alpha)} \left\{ \alpha m \cos(m-m\alpha) + \sin(m-m\alpha) \right\},$$

$$(349) \quad v_1 = \frac{2\alpha^2 \tau_0 m}{a \sin(m-m\alpha)},$$

$$(350) \quad \frac{v_0}{v_1} = \frac{\cos(m-m\alpha)}{\alpha} + \frac{\sin(m-m\alpha)}{m\alpha^2}.$$

Mit Benutzung der für die letzteren drei Grössen aus dem Newton'schen Gesetze zu entnehmenden Werthe:

$$v_0 = \frac{Pr^2}{Ea^2}, \quad v_1 = \frac{Sa^2r^2}{Ea^2}, \quad \frac{v_0}{v_1} = \frac{P}{Sa^2}$$

erhält man hiernach für die während der Zustandsänderung constant bleibenden Massenverhältnisse die Gleichungen:

$$(351) \quad \frac{P}{S} = \alpha \cos(m-m\alpha) + \frac{\sin(m-m\alpha)}{m} = \frac{\sin(\pi\alpha_0)}{\pi} - \alpha_0 \cos(\pi\alpha_0)$$

$$(352) \quad \frac{S}{E} = \frac{2\alpha \tau_0 m}{r^2 \sin(m-m\alpha)} = \frac{2\alpha \tau_{00} \pi}{r^2 \sin(\pi\alpha_0)}.$$

Die vorletzte Gleichung kann zur Berechnung der Constante m benutzt werden, und aus der letzten erhält man für das Verhältniss der Oberflächentemperaturen den Werth:

$$(353) \quad \frac{T_0}{T_{\infty}} = \frac{\tau_0}{\tau_{\infty}} = \frac{\pi \sin(m - m\alpha)}{m \sin(\pi\alpha_0)}.$$

Das Verhältniss der beiden Dichtigkeiten γ_0 und γ_{∞} kann henn hiernach aus Gleichung (344) berechnet werden.

Wenn z. B. $\alpha_0 = \frac{1}{2}$ gesetzt wird, so ergeben sich aus den obigen Gleichungen die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

$\alpha = 0$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	1
$\frac{m}{\pi} = 0,7365$	$0,7675$	$0,7755$	$0,7871$	1	$1,777$	∞	
$\frac{\tau_0}{\tau_{\infty}} = 1$	$1,220$	$1,2224$	$1,220$	1	$0,553$	0	
$\frac{\gamma_0}{\gamma_{\infty}} = 0$	$0,115$	$0,1452$	$0,189$	1	$3,93$	∞	

Bei Vergleichung dieser Tabelle mit der vorigen erkennt man, dass (abgesehen von den Unterschieden der numerischen Werthe) das Gesetz der Zustandsänderung mit dem für den vorigen Fall gefundenen vollkommen übereinstimmt. Zu gleichen Resultaten würde man, (so lange $k > \frac{1}{2}$ ist) auch bei Annahme eines beliebigen andern Werthes von k gelangen, indem man die Integration der allgemeinen Differentialgleichung mittelst der in § 31 erklärten graphischen Methode ausführt. Die nachfolgenden, aus den obigen Gleichungen und Tabellen zu ziehenden Schlussfolgerungen können daher (vorausgesetzt, dass $\frac{c_p}{c_v} > \frac{1}{2}$ ist) auch auf den Fall des adiabatischen Gleichgewichtszustandes übertragen werden.

Wenn die Verhältniszahl $\frac{P}{S}$ unterhalb eines gewissen, von der Grösse k abhängigen Grenzwerthes liegt (d. h. wenn die Atmosphärenmasse einen gewissen Bruchtheil von der Gesamtmasse übersteigt, so entsprechen innerhalb gewisser Grenzen einem bestimmten Werthe der Oberflächentemperatur immer zwei verschiedene Werthe der Atmosphärenhöhe. Diese beiden Werthe fallen zusammen in dem Augen-

blicke, wo jene Oberflächentemperatur ihren Maximalwerth erreicht.

In diesem Augenblicke befindet sich der Weltkörper in einem Zustande, bei welchem ebensowohl **Wärme-Zuführung** als auch **Wärme-Entziehung** eine **Abkühlung** desselben hervorbringen würde.

Jene Maximaltemperatur bildet in gewissem Sinne zugleich die Dispersionstemperatur, insofern beim Vorhandensein einer constanten Oberflächentemperatur, welche diesen Grenzwerth übersteigt, unter allen Umständen eine Zerstreuung der Atmosphäre im unendlichen Raume stattfinden würde. Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, dass unter gewissen Umständen auch schon bei einer niedrigeren Oberflächentemperatur eine solche Zerstreuung eintreten kann. Wenn nämlich bei einer bestimmten Oberflächentemperatur des kugelförmigen Kernes die Atmosphäre in demjenigen Gleichgewichtszustande sich befände, welcher dem grössten von den beiden zugehörigen Werthen der Atmosphärenhöhe entspricht, so würde die geringste Vergrösserung dieser Temperatur immer eine Zerstreuung der Atmosphäre zur Folge haben, insofern das Constantbleiben dieser vergrösserten Oberflächentemperatur eine beständige Wärmeübertragung an die Atmosphäre und infolge dessen ein unaufhörliches Wachsen der Atmosphärenhöhe bedingen würde.

§ 35. Geometrische Darstellung der Beziehungen zwischen Oberflächentemperatur und Atmosphärenhöhe.

Zur allgemeinen Lösung der im vorigen Paragraphen für die beiden speciellen Fälle $n = 0$ und $n = 1$ (oder $k = \infty$ und $k = 2$) auf dem Wege der Rechnung gelösten Aufgabe kann man die in § 31 erklärte graphische Methode benutzen.

Das Gesetz, nach welchem im Innern einer aus homogenen, concentrischen Schichten zusammengesetzten Kugel die Dichtigkeit mit dem Abstande vom Mittelpunkte sich ändert, kann man auf indirecte Weise geometrisch darstellen, indem man über dem Halbmesser eine Curve con-

struiert, deren Ordinaten die Gravitationskräfte (pro Masseneinheit) in den verschiedenen Punkten desselben darstellen.

Der Anfangspunkt dieser Curve, welche abkürzungsweise die Gravitationscurve genannt werden soll, fällt stets mit dem Mittelpunkte A zusammen, insofern die Gravitationskraft im Mittelpunkte der Kugel die Grösse Null hat (Fig. 10). Der Endpunkt dieser Curve fällt unter allen Umständen in diejenige Curve hinein, durch welche nach dem Newton'schen Gesetze die von einem im Centrum der Kugel befindlichen materiellen Punkte ausgeübten Gravitationskräfte darzustellen sein würden, wenn in diesem Punkte die ganze Masse der Kugel concentrirt wäre. Die letztere Curve, welche abkürzungsweise die Newton'sche Curve genannt werden soll, ist in Fig. 10 durch die punktierte Linie QCN dargestellt, während die Linie APC die Gravitationscurve für den innern Kugelraum darstellt.

Durch diese beiden Curven ist indirect zugleich das Gesetz dargestellt, nach welchem die in der Kugel vom Halbmesser ϱ enthaltene Masse M mit der Grösse ϱ sich ändert. Denn die Ordinate LQ würde die Gravitationskraft in dem Punkte L darstellen, wenn die ganze Masse der Kugel im Mittelpunkte concentrirt wäre. Das Verhältniss der Masse M zur ganzen Masse S ist daher durch das Verhältniss der beiden Ordinaten LP und LQ gegeben.

Wenn man sich die innere Kugel vom Halbmesser $\varrho = a$ in eine homogene feste Kugel verwandelt denkt, so erhält man statt der krummen Linie AP eine gerade Linie, und die Gravitationscurve nimmt für diesen Fall die in Fig. 11 darge-

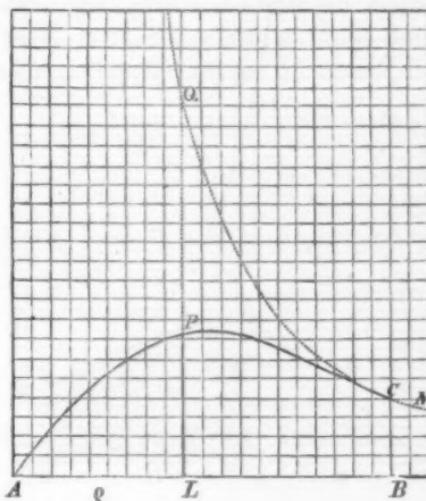


Fig. 10.

stellte Form an. Diese letztere Figur kann zugleich als graphische Darstellung der Gravitationskräfte gelten für eine im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindliche Gaskugel

mit festem, homogenen, kugelförmigen Kerne. Die Linie PC repräsentirt die Gravitationscurve für die atmosphärische Hülle, und das Verhältniss $\frac{LP}{PQ}$ repräsentirt das Verhältniss der Masse des Kernes zur Masse der Atmosphäre. Während einer Zustandsänderung der letztern erleidet diese Linie eine Form- und Lagenänderung, wobei der Endpunkt C längs der Newton'schen Curve sich verschiebt.

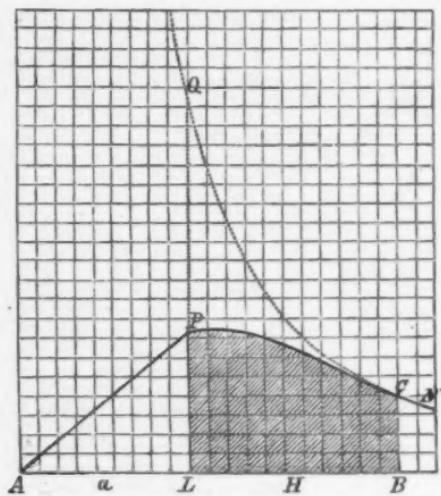


Fig. 11.

Wenn als Längeneinheit das Meter und als Krafteinheit das Gewicht eines Kilogrammes (gewogen an der Erdoberfläche) gewählt wird, so repräsentiert die schraffierte Fläche $LPCB$ die in Meterkilogrammen ausgedrückte mechanische Arbeit, welche erforderlich sein würde, um die Masse eines Kilogramms von der Oberfläche des kugelförmigen Kernes bis zur Grenze der atmosphärischen Hülle emporzuheben. Diese Arbeit bildet das mechanische Aequivalent derjenigen Wärmequantität, welche einem (bis auf den absoluten Nullpunkt abgekühlten) Kilogramm des Gases bei constantem Drucke zugeführt werden müsste, um dasselbe in den Zustand der untersten Atmosphärenschicht zu versetzen. Der Inhalt der schraffirten Fläche kann daher zugleich als Maass für die Temperatur der untersten Atmosphärenschicht, oder für die Oberflächentemperatur des kugelförmigen Kernes betrachtet werden. Um diejenige Atmosphärenhöhe H zu finden,

welcher das Maximum dieser Oberflächentemperatur entspricht, würde man diejenige Lage der Curve PC aufzusuchen haben, für welche der Inhalt jener Fläche ein Maximum wird.

Wenn die Dichtigkeit des kugelförmigen Kernes gleich Null gesetzt wird, d. h. wenn statt dieses Kernes ein Hohlkugelraum angenommen wird, so fällt der Punkt P mit dem Punkte L zusammen, und die Gravitationscurve nimmt die in Fig. 12 dargestellte Form an. Wenn zugleich die Atmosphärenhöhe H gleich Null wäre, so würde der Endpunkt der Gravitationscurve mit dem Punkte Q zusammenfallen, und der Inhalt der schraffirten Fläche würde die Grösse Null annehmen. Während die Atmosphärenhöhe H von 0 bis ∞ zunimmt, bewegt sich der Endpunkt der Gravitations-

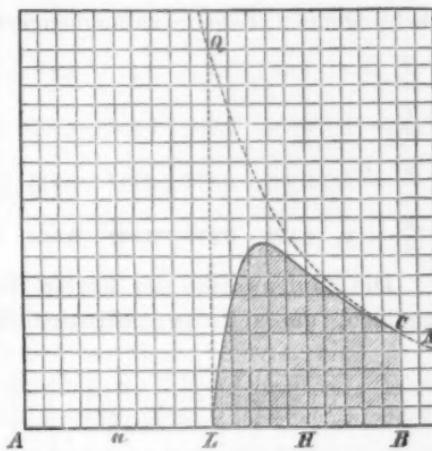


Fig. 12.

curve von dem Punkte Q aus längs der Newton'schen Curve QCN bis ins Unendliche, wobei der Inhalt der schraffirten Fläche stetig sich ändert. Für das Gesetz dieser Änderung ergeben sich, je nachdem k grösser oder kleiner als $\frac{5}{3}$ ist, zwei verschiedene Formen.

Wenn $k > \frac{5}{3}$ (oder $n < 5$) ist, so wird die Fläche anfangs wachsen und später, nach Ueberschreitung eines gewissen Maximalwerthes, wieder bis auf die Grösse Null abnehmen. Wenn dagegen $k < \frac{5}{3}$ (oder $n > 5$) ist, so wächst die Fläche unaufhörlich und erreicht ihren Maximalwerth in demselben Augenblicke, wo die Atmosphärenhöhe $H = \infty$ wird.

Nach § 31 und § 33 ist der adiabatische Gleichgewichtszustand eines Weltkörpers, dessen ganze Masse im gasförmigen Aggregatzustande sich befindet, nur dann möglich, wenn das Verhältniss der beiden specifischen Wärm'en grösser

als § ist. Diese einschränkende Bedingung fällt weg, sobald ein — wenn auch noch so kleiner — fester, kugelförmiger Kern vorhanden ist. In diesem Falle ist der adiabatische Gleichgewichtszustand immer möglich — selbst dann, wenn die Dichtigkeit des Kernes die Grösse Null hat.

Wenn z. B. $k = 1,1$ (oder $n = 10$) gesetzt wird, so erhält man mittelst der in § 31 erklärten Methode für einen Hohlkugelkern mit unendlich hoher Atmosphäre die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe:

$\frac{\varrho}{\alpha}$	1	1,05	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	2	∞
$\frac{T}{T_0}$	1	0,997	0,986	0,952	0,907	0,858	0,810	0,616	0
$\frac{\gamma}{\gamma_0}$	1	0,968	0,872	0,614	0,377	0,216	0,122	0,008	0
$\frac{M}{S}$	0	0,121	0,244	0,472	0,648	0,768	0,852	0,98	1

Die Zahlenwerthe der letzten Horizontalreihe kann man benutzen, um aus den Ordinaten der Newton'schen Curve

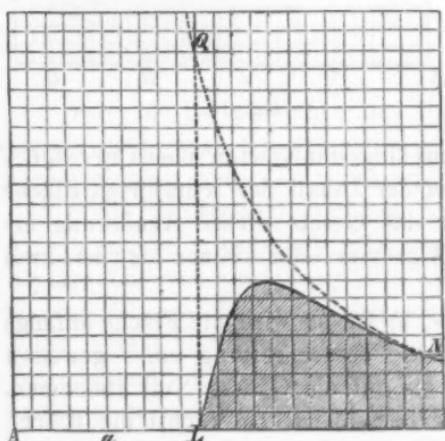


Fig. 13.

die Ordinaten der Gravitationscurve zu berechnen, insofern die Massenverhältnisse zugleich die Ordinatenverhältnisse jener beiden Curven repräsentieren (Fig. 13). Der Flächeninhalt der schraffirten Fläche beträgt etwa 80,5 Procent von der Fläche LQN , woraus folgt, dass die Oberflächentemperatur 80,5 Proc. beträgt von derjenigen (nach § 28

zu berechnenden) Dispersionstemperatur, welche für eine Vollkugel von gleichem Halbmesser a sich ergeben würde, wenn die ganze Masse in dieser Kugel concentrirt, und die Atmosphärenmasse selbst unendlich klein wäre.

Wenn man in Fig. 12 von dem Punkte A aus die Tangente AM an die Gravitationscurve legt und das Stück LM der letztern durch die gerade Linie AM ersetzt, so erhält man die in Fig. 14 dargestellte Linie AMC , welche betrachtet werden kann als Gravitationscurve für eine homogene feste Kugel mit atmosphärischer Hülle, deren Dichtigkeit in der untersten Schicht mit der constanten Dichtigkeit des kugelförmigen Kernes überestimmt. Wenn man ferner annimmt, dass

anfangs die ganze Masse eine feste, homogene Kugel bildete, und dass alsdann die äusseren Schichten dieser Kugel, eine nach der andern in den gasförmigen Aggregatzustand übergehend, eine atmosphärische Hülle bilden von solcher Beschaffenheit, dass die Dichtigkeit der untersten Schicht stets übereinstimmt mit der constanten Dichtigkeit des festen Kernes, so würde dieser Zustandsänderung ein Uebergang der Gravitationscurve aus der Lage AMD in die Lage AMC entsprechen. Diese letztere Lage repräsentirt den Zeitpunkt,

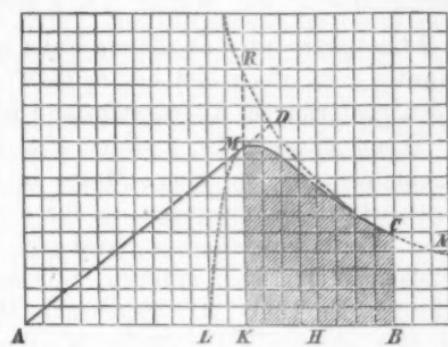


Fig. 14.

in welchem die Atmosphärenhöhe die Grösse H , und das Verhältniss der Atmosphärenmasse zu der Masse des festen Kernes die Grösse $\frac{MR}{MK}$ erreicht hat. Bei weiterer Fortsetzung dieses allmählichen Ueberganges aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand wird sowohl die Höhe als auch die Masse der Atmosphäre beständig zunehmen, und in Betreff des Gesetzes dieser Zunahme sind wiederum je nachdem k grösser oder kleiner als $\frac{1}{2}$ ist, zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden.

Wenn $k < \frac{1}{2}$ (oder $n > 5$) ist, so wird die Atmosphärenhöhe den Werth $H = \infty$ schon erreichen, bevor noch die ganze

Masse in den gasförmigen Aggregatzustand übergegangen ist. So z. B. würde man in Bezug auf den in Fig. 13 dargestellten Fall (durch Ausführung der oben erwähnten Tangenten-Construction) zu dem Resultate gelangen, dass dem Werthe $H = \infty$ der Werth $\frac{P}{S} = \frac{3}{2}$ entspricht, d. h. die Höhe der Atmosphäre wird in diesem Falle schon unendlich gross geworden sein, wenn erst der dritte Theil der ganzen Masse in den gasförmigen Aggregatzustand übergegangen ist.

Wenn dagegen $k > \frac{3}{2}$ (oder $n < 5$) ist, so wird in dem Augenblicke, wo die ganze Masse in den gasförmigen Aggregatzustand übergegangen ist, für den Halbmesser der auf solche Weise entstandenen Gaskugel stets ein bestimmter endlicher Werth sich ergeben, welcher aus der durch die Richtung der Linie AD gegebenen Mittelpunktsdichtigkeit und dem gleichfalls gegebenen Werthe von k nach der Tabelle des § 31 berechnet werden kann.

Wenn z. B. $k = \frac{5}{3}$ (oder $n = \frac{10}{3}$) ist, so beträgt nach der Tabelle des § 31 die mittlere Dichtigkeit der Gaskugel den sechsten Theil von der Dichtigkeit im Mittelpunkte derselben, und da die Halbmesser zweier homogener Kugeln von gleichen Massen sich umgekehrt wie die Cubikwurzeln aus den Dichtigkeiten verhalten, so wird in diesem Falle der Halbmesser im Verhältniss $1 : \sqrt[6]{6}$ wachsen, während die Kugel aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand übergeht. Während dieser Zunahme des Halbmessers wird zugleich die (als Maass für die Oberflächentemperatur des festen Kernes zu betrachtende)

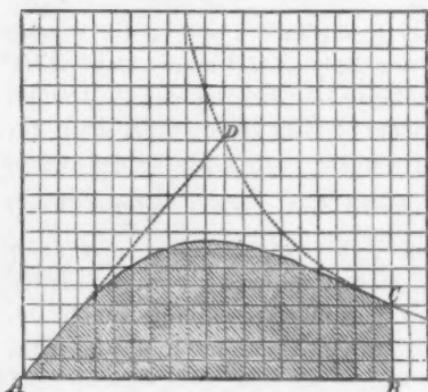


Fig. 15.

Fläche $MKBC$ beständig wachsen, und in dem Augenblicke, wo die ganze Masse gasförmig geworden ist, wird die

Fläche ihren grössten Werth erreichen (Fig. 15). Bei noch weiter fortgesetztem Wachsen des Halbmessers bis ins Unendliche würde diese Fläche wieder bis auf die Grösse Null abnehmen.

Auf dieselbe Weise würde man sich auch die umgekehrte Zustandsänderung, nämlich den Uebergang aus dem gasförmigen in den festen Aggregatzustand, geometrisch veranschaulichen können. Wenn einer im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel Wärme entzogen wird, so findet eine Contraction und Verdichtung derselben statt. Eine Verdoppelung der mittlern Dichtigkeit entspricht einer Abnahme des Halbmessers im Verhältniss $\frac{1}{2}:1$ (oder im Verhältniss $1,26:1$), und die Mittelpunktstemperatur würde hierbei im Verhältniss $1:1,26$ wachsen, wenn die ganze Masse die Eigenschaften eines idealen Gases stets beibehielte. Die

Gravitationscurve würde dabei aus der Lage AEC in die Lage AE_1C_1 übergehen (Fig. 16). Die Linie AD repräsentirt die anfängliche, die Linie AD_1 die nach-

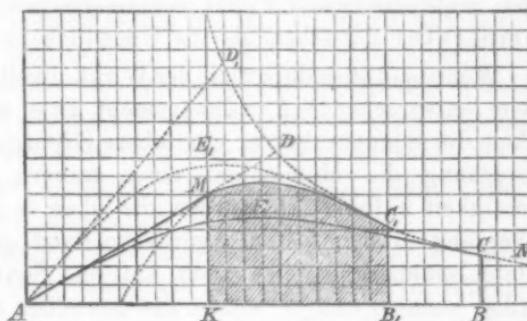


Fig. 16.

herige doppelt so grosse Mittelpunktsdichtigkeit. Die Fläche $AECB$ repräsentirt die anfängliche, die Fläche $AE_1C_1B_1$ die 1,26fach vergrösserte nachherige Mittelpunktstemperatur.

Wenn man sich statt dessen die Masse so beschaffen denkt, dass beim Erreichen eines bestimmten Dichtigkeitsgrades plötzlich ein Uebergang in den festen Aggregatzustand eintritt, und wenn man zugleich die Annahme macht, dass der Anfangszustand gerade derjenige war, bei welchem die Mittelpunktsdichtigkeit jenes Maximum bereits erreicht hatte, so würde bei der oben angenommenen Contraction der innere Theil der Kugel allmählich in den festen Aggregatzustand

übergehen, und die Gravitationscurve würde die Lage AMC_1 annehmen. Die schraffirte Fläche KMC_1B_1 repräsentirt die Maximaltemperatur (oder die Temperatur an der Oberfläche des festen kugelförmigen Kernes), und da für den oben angenommenen Werth $k = \frac{3}{5}$ die Construction ergibt, dass die schraffirte Fläche etwa 68 Prozent von der Fläche $AECB$ (oder 54 Prozent von der Fläche $AE_1C_1B_1$) beträgt, so folgt hieraus, dass in diesem letztern Falle die Maximaltemperatur im Verhältniss 1:0,68 abnehmen würde, anstatt, wie im erstern Falle, im Verhältniss 1:1,26 zuzunehmen.

Die Voraussetzung: dass die Sonnensubstanz die Eigenschaften eines idealen Gases besitzt und stets beibehalten wird, müsste nothwendig zu dem Schlusse führen, dass im Laufe der Zeit das Volumen der Sonne bis auf einen mathematischen Punkt zusammenschrumpfen, und die Temperatur derselben bis ins Unendliche wachsen wird.

Wenn man statt dessen die der Wirklichkeit vielleicht etwas besser entsprechende Annahme macht, dass es für die Dichtigkeit der Sonnensubstanz eine obere Grenze gibt, bei deren Erreichung die Möglichkeit einer fernern Zunahme der Dichtigkeit aufhört, so würden die oben in Bezug auf den Uebergang in den festen Aggregatzustand gefundenen Resultate annäherungsweise auch auf die Sonne angewendet werden können, und es würde aus denselben zu folgern sein: dass die Sonnentemperatur zunächst bis zu einem gewissen Maximalwerthe zunehmen, und bei Erreichung desselben anfangen wird wieder abzunehmen. Die Entscheidung der für die zukünftige Entwicklung der Erde wichtigen Frage: ob die Sonnentemperatur gegenwärtig jenen Maximalwerth noch nicht erreicht oder bereits überschritten hat, muss künftigen weiteren Forschungen vorbehalten bleiben.

§ 36. Hypothesen über die Constitution der Sonne.

Die Resultate der Forschungen auf den Gebieten der theoretischen Chemie und der Spectralanalyse scheinen die Hypothese zu begünstigen: dass bei unbegrenztem Wachsen

der
der
sch
wohl
eine
lieg
Som
als
oder

als
W
ein
sor
aus
sche
bek
pu
Di
gre
Mi
ma

erg
des
gle
de

(354)

der Temperatur unter allen Umständen eine Dissociation der chemischen Elemente stattfindet.

Wenn man also den (beim heutigen Stande der Wissenschaft vielleicht etwas verfrüht zu nennenden) Versuch machen wollte, für die Vorgänge und Zustände im Innern der Sonne eine befriedigende Theorie aufzustellen, so würde als nächstliegend die Hypothese sich darbieten: dass das Innere der Sonnenmasse aus einem einatomigen Gase besteht, welches als Dissociationsproduct der chemischen Elemente den Grund oder Urstoff derselben bildet.

Nach der kinetischen Gastheorie ist für einatomige Gase, als Verhältniss der beiden specifischen Wärmen c_p und c_v der Werth $k = \frac{1}{2}$ anzunehmen. Wenn man also (unter Vorbehalt einer später auszuführenden Correction) zunächst die provisorische Annahme mache: dass die ganze Sonnenmasse aus einem einatomigen Gase besteht, welches die Eigenschaften eines idealen Gases besitzt, so würde aus der Tabelle des § 31 sich ergeben: dass die Dichtigkeit im Mittelpunkte der Sonne sechsmal so gross ist als die mittlere Dichtigkeit derselben, und da die letztere etwa 1,43 mal so gross ist als die Dichtigkeit des Wassers, so würde für den Mittelpunkt eine Dichtigkeit sich ergeben, welche etwa 8,6-mal so gross ist als die des Wassers.

Aus der obigen Hypothese würde ferner nach § 10 sich ergeben, dass das Verhältniss der ausgestrahlten Wärme zu der gesammten durch die Gravitationsarbeit erzeugten Wärme gleich 0,5 ist, und nach § 14 würde die jährliche Abnahme des Sonnenhalbmessers etwa 48 Meter betragen.

Für den totalen Wärmeinhalt eines im Mittelpunkte befindlichen Massenkilogramms, oder für diejenige Wärmequantität, welche einem Kilogramm der Sonnensubstanz bei constantem Drucke zugeführt werden müsste, um dasselbe vom absoluten Nullpunkte bis zur Mittelpunktstemperatur T_0 zu erwärmen, erhält man (der obigen Hypothese entsprechend) nach § 12 und § 31 den Werth:

$$(354) \quad Q_0 = c_p T_0 = \frac{1,35 \cdot 27,4 \cdot 688\,000\,000}{424} = 60\,100\,000 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Um die Mittelpunktstemperatur selbst zu erhalten, würde

man diese Zahl noch durch die Grösse c_p zu dividiren haben. Da jedoch die Eigenschaften jenes hypothetischen einatomigen Grundstoffes noch gänzlich unbekannt sind, so muss auf die numerische Bestimmung der Grösse T_0 einstweilen verzichtet werden. Wenn man beispielsweise annähme, dass die specifische Wärme jenes Grundstoffes so gross wie die des Wasserstoffes ist, so würde man den Werth $T_0 = 17\,630\,000$ Grad erhalten. (Nach Sterry Hunt¹⁾ soll das Atomgewicht jenes Grundstoffes ein Viertel von dem des Wasserstoffes betragen, und wenn man dieser letztern Hypothese entsprechend, die specifische Wärme jenes Stoffes viermal so gross als die des Wasserstoffes annähme, so würde man den Werth $T_0 = 4\,473\,000$ Grad erhalten).

Wenn mit T die absolute Temperatur und mit Q die Totalwärme eines im Abstande ϱ vom Mittelpunkte befindlichen Massenkilogramms bezeichnet wird, so ist $\frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0} = \frac{\tau}{\tau_0}$ zu setzen; man kann daher aus den in § 31 für den Fall $k = \frac{1}{2}$ berechneten Werthen der Grösse $y = \frac{\tau}{\tau_0}$ die zugehörigen Werthe von Q berechnen. Aus den Tabellen und Gleichungen des § 31 erhält man hiernach die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe:

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\frac{Q}{1\,000\,000}$	60,10	58,76	54,97	49,06	41,70	33,67	25,48	17,79	10,88	4,93	0
$\frac{\gamma}{1000}$	8,60	8,31	7,52	6,34	4,97	3,60	2,37	1,38	0,662	0,202	0
v	0	16,5	30,8	41,5	48,2	50,6	49,4	45,3	39,6	33,4	27,4

Mit Benutzung des aus der mechanischen Wärmetheorie für die Grösse c_p zu entnehmenden Ausdruckes kann man der Gleichung für Q auch die folgende Form geben:

$$(355) \quad Q = c_p T = \frac{k A R T}{k-1}.$$

Hiernach erhält man für die der absoluten Temperatur proportionale in § 30 mit τ bezeichnete Grösse $\frac{P}{\gamma} = RT$ die Gleichung:

1) Sterry Hunt, Amer. Journ. Mai 1880.

$$(356) \quad \tau = \frac{p}{\gamma} = \frac{(k-1)Q}{kA} = 169,6 \cdot Q,$$

aus welcher nach obiger Tabelle die folgenden Werthe der Grössen τ und p sich ergeben:

$x = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\frac{\tau}{10^6} = 10193$	9966	9323	8321	7072	5710	4321	3017	1845	836,1	0
$\frac{p}{10^{12}} = 87,66$	82,82	70,11	52,76	35,15	20,56	10,24	4,16	1,22	0,169	0

Diese Zahlenwerthe entsprechen der oben provisorisch aufgestellten Hypothese: dass die ganze Sonnenmasse in der Zustandsform des einatomigen Grundstoffes sich befindet. Da die Spectralbeobachtungen beweisen, dass die Sonnensubstanz an der Oberfläche jedenfalls in der Zustandsform der chemischen Elemente, und vielleicht auch der chemischen Verbindungen, sich befindet, so würde es, um die obige Hypothese wenigstens als annähernd gültig aufrecht erhalten zu können, noch des Nachweises der Wahrscheinlichkeit bedürfen, dass es nur eine verhältnismässig dünne Oberflächenschicht ist, welche von jener Hypothese auszuschliessen sein würde.

Diese Oberflächenschicht kann als Atmosphäre der Sonne aufgefasst werden, und nach dem in § 1 gefundenen Satze würde die Höhe dieser Atmosphäre zu berechnen sein aus der Gleichung:

$$(357) \quad ANH = c_p T + W,$$

in welcher T die absolute Temperatur an der untern Grenze des Dissociationsgebietes (oder an der Oberfläche des einatomigen Kernes) bedeutet, und W die Dissociationswärme, d. h. diejenige Wärmequantität, welche einem Kilogramm der (aus den chemischen Elementen zusammengesetzten) atmosphärischen Substanz zugeführt werden müsste, um daselbe in die Zustandsform des einatomigen Grundstoffes überzuführen.

Wenn man beispielsweise $c_p = 3,409$, $T = 100\,000$ und $W = 1\,000\,000$ setzt, so erhält man für H die Gleichung:

$$(358) \quad \frac{27,4 \cdot H}{424} = 3,409 \cdot 100\,000 + 1\,000\,000, \quad \text{oder:}$$

$$H = 20\,723\,000 \text{ m} = 2793 \text{ Meilen.}$$

Diesem aus ganz willkürlichen Zahlenannahmen abgeleiteten Resultate ist natürlich nur insofern eine Bedeutung beizulegen, als dasselbe zeigt: dass selbst bei Annahme sehr grosser Zahlenwerthe für die drei Grössen c_p , T , W immer noch Raum bleiben würde für die Hypothese, dass nahezu die ganze Sonnenmasse in der Zustandsform jenes einatomigen Grundstoffes sich befindet.

Dem Einwande, dass durch die hier angedeutete Correction auch die Grösse des für den Sonnenhalbmesser an zunehmenden Werthes vielleicht eine Änderung erleiden würde, ist kein grosses Gewicht beizulegen, da man kaum behaupten kann, dass die Grösse des wirklichen Sonnenhalbmessers, nämlich des Halbmessers derjenigen Kugelfläche, welche die äussere Grenzfläche der Sonnenatmosphäre bildet, aus directen Beobachtungen bereits bis auf einen Fehler von weniger als tausend Meilen genau bekannt ist.

Wenn man nach den obigen Annahmen die Zustandslinie der Sonnenmasse construirte, so würde sich ergeben, dass diese Linie an der Stelle, wo dieselbe die untere Grenze des Dissociationsgebietes (oder die Oberfläche des einatomigen Kernes) trifft, einen Eckpunkt besitzt, insofern an dieser Stelle der Werth des Differentialquotienten $\frac{dT}{d\rho}$ sprunghweise sich ändert. Die scharfe Begrenzungslinie der sichtbaren Sonnenscheibe würde vielleicht durch Annahme eines solchen Eckpunktes der adiabatischen Zustandslinie auf befriedigende Weise zu erklären sein.

Die in den Sonnenflecken beobachtete Verstärkung der Absorptionslinien scheint darauf hinzudeuten, dass an diesen Stellen infolge einer abwärts gerichteten Strömung die Zustandsform der chemischen Elemente bis zu grösserer Tiefe hinab sich erstreckt, während die Sonnenfackeln vielleicht als diejenigen Stellen zu deuten sein würden, an welchen infolge aufsteigender Strömungen die Zustandsform des einatomigen Kernes bis zu grösserer Höhe hinaufreicht.

Dass solche locale Abweichungen von dem Gesetze der adiabatischen Zustandslinie trotz des Strebens nach Wärmeausgleichung auf längere Zeit sich erhalten können, würde zum Theil vielleicht durch die vermutlich sehr beträchtliche Grösse der Dissociationswärme zu erklären sein, welche in den abwärts gerichteten Strömungen der Flecken gebunden und in den aufsteigenden Strömen der Fackeln frei wird.

XV. Untersuchungen über die Volumenconstitution flüssiger Verbindungen; von H. Schröder.

I. Nachweisung von Thatsachen.

§. 1. Im Folgenden lege ich eine Reihe von bis jetzt grössttentheils nicht erkannten Thatsachen vor, welche sich auf die Siedepunkte und die Volumina von Flüssigkeiten bei ihren respectiven Siedepunkten beziehen.

Die Beobachtungen, aus welchen sich diese Thatsachen ergeben, sind fast alle entnommen aus den Untersuchungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten durch die Wärme, wie sie von Pierre, von H. Kopp, von Pierre und Puchon und von Thorpe mitgetheilt sind.¹⁾

Ich lege ganz ohne jede Correctur die auf 760 mm Druck reducirten Siedepunkte und die für diese Siedepunkte aus den Dichtigkeits- und Ausdehnungsmessungen berechneten Volumina vor, wie sie sich aus den Beobachtungen der genannten Forscher direct ergeben.

Die Namen der Beobachter: Pierre, Kopp, Pierre und Puchon, und Thorpe füge ich durch die Zeichen P, K.P. und Th. bei. Wenn also z. B. geschrieben ist:

$$\text{Bromphosphor} = \text{PBr}_3. \quad S = 175,3^\circ \text{P.} \quad v = 108,7 \text{P.}$$

so heisst das: Pierre hat den auf 760 mm Druck reducirten

¹⁾ Pierre, Ann. de chim. et de phys. (3) 15, 19, 20, 21, 31 u. 33. H. Kopp, Pogg. Ann. 72. u. Lieb. Ann. 94, 95, 98, 100. Pierre u. Puchot, Ann. de chim. et de phys. (4) 22, 28 29. Thorpe, Journ. of the chem. Soc. 1880.

Siedepunkt des Bromphosphors beobachtet zu $175,3^{\circ}$; das Volumen des Moleküls PBr_3 . bei diesem Siedepunkte ergibt sich aus Pierre's Beobachtungen = 108,7 ccm, wenn die Atome in Grammen ausgedrückt sind.

Ich beginne mit der Darlegung der Thatsachen, welche sich auf vergleichbare isomere Verbindungen beziehen.

§. 2. Eine Säure hat stets einen höhern Siedepunkt und ein um einen geringen Werth grösseres Volumen, als die dieser Säure isomere Aetherart von gleicher Ordnung. In der That ist beobachtet:

1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Essigsäure} = C_2H_4O_2. \quad S = 117,3^{\circ}K. \quad v = 63,4 \text{ K.} \\ \text{Ameisens. Methyl} = C_2H_6O_2. \quad S = 33,4^{\circ}K. \quad v = 63,1 \text{ K.} \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Propionsäure} = C_3H_6O_2. \quad S = 141,8^{\circ}K. \quad v = 85,9 \text{ K.} \\ \qquad \qquad \qquad S = 141,5^{\circ}PP. \quad v = 86,0PP. \end{array} \right.$
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ameisens. Aethyl} = C_3H_8O_2. \quad S = 54,9^{\circ}K. \quad v = 84,7 \text{ K.} \\ \qquad \qquad \qquad S = 53,2^{\circ}P. \quad v = 85,4 \text{ P.} \\ \text{Essigsaures Methyl} = C_3H_6O_2. \quad S = 56,3^{\circ}K. \quad v = 83,9 \text{ K.} \end{array} \right.$
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Normalbuttersäure} = C_4H_8O_2. \quad S = 163,4^{\circ}P. \quad v = 108,0 \text{ P.} \\ \text{Ameisens. Propyl} = C_4H_{10}O_2. \quad S = 82,7^{\circ}PP. \quad v = 106,9 \text{ PP.} \\ \text{Essigsaures Aethyl} = C_4H_8O_2. \quad S = 74,3 \text{ K.} \quad v = 107,4 \text{ K.} \\ \qquad \qquad \qquad S = 73,8 \text{ P.} \quad v = 107,7 \text{ P.} \end{array} \right.$
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Isovaleriansäure} = C_5H_{10}O_2. \quad S = 176,3^{\circ}K. \quad v = 130,4 \text{ K.} \\ \qquad \qquad \qquad S = 178,0^{\circ}PP. \quad v = 130,6 \text{ PP.} \end{array} \right.$
4.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Isobutters. Methyl} = C_5H_{10}O_2. \quad S = 95,9^{\circ}K. \quad v = 126,3-127,8 \text{ K.} \\ \qquad \qquad \qquad S = 93,0^{\circ}PP. \quad v = 128,3 \text{ PP.} \end{array} \right.$

Diese vier Gruppen sind die einzigen vergleichbaren, denn dass man eine Isosäure mit Normalaetherarten nicht vergleichen darf, geht aus dem folgenden Paragraphen hervor. Obwohl den Beobachtungen nicht unerhebliche Ungenauigkeiten anhaften, ist doch nicht ein einziges mal das Volumen einer Aetherart bei Kochhitze völlig ebenso gross beobachtet worden, als das Volumen der isomeren Säure von gleicher Ordnung. Es muss daher anerkannt werden, dass das Säurevolumen etwas grösser ist. Dass der Siedepunkt der Säure stets höher liegt, ist allgemein anerkannt.

§. 3. Eine Normalverbindung hat einen etwas höhern Siedepunkt und ein etwas grösseres Volumen, als die isomere Isoverbindung. Die vergleichbaren Beobachtungen sind mit Rücksicht auf den folgenden Paragraphen nur:

	Normalbuttersäure	$= C_4H_8O_2$. $S = 163,4^{\circ}$ P. $v = 107,9$ P.
1.	Isobuttersäure	$= C_4H_8O_2$. $S = 157,0^{\circ}$ K. $v = 106,7$ K. $S = 155,5^{\circ}$ PP. $v = 106,5$ PP.
	Normalbutters. Aethyl	$= C_6H_{12}O_2$. $S = 119,6^{\circ}$ P. $v = 150,8$ P.
2.	Isobuttersaures Aethyl	$= C_6H_{12}O_2$. $S = 114,8^{\circ}$ K. $v = 149,7$ K. $S = 113,0^{\circ}$ PP. $v = 151,9$ PP.

Das Volumen des isobuttersauren Aethyls ist von Pierre und Puchon zu gross beobachtet. Der vorstehenden That-sache analog ist die schon von Thorpe hervorgehobene, dass normale Kohlenwasserstoffe ein etwas grösseres Volumen haben, als ihre Isomeren:

3.	Normales Heptan	$= C_7H_{16}$. $S = 98,4^{\circ}$ Th. $v = 162,9$ Th. ¹⁾
	Aethylamyl	$= C_7H_{16}$. $S = 90,3^{\circ}$ Th. $v = 162,3$ Th.
4.	Normales Octan	$= C_8H_{18}$. $S = 125,5^{\circ}$ Th. $v = 186,9$ Th.
	Diisobutyl	$= C_8H_{18}$. $S = 108,5^{\circ}$ Th. $v = 185,5$ Th. $S = 109,0^{\circ}$ K. $v = 184,8$ K.

Ausnahmslos (die Pierre-Puchot'sche Beobachtung für isobuttersaures Aethyl, welche durch die Kopp'sche Beobachtung berichtigt ist, abgerechnet) ist das Volumen der Normalverbindung etwas grösser beobachtet, der Siedepunkt etwas höher.

§. 4. Vergleicht man isomere Aetherarten gleicher Ordnung, wie z. B. essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl, in welchen nur Säure und Aether sich in antilogem Sinne ersetzen, so ergibt sich:

Das Volumen ist etwas grösser, der Siedepunkt etwas höher, wenn dem Aether, nicht der Säure das grössere Atomgewicht zukommt.

Die vergleichbaren Paare sind:

1.	Ameisensaures Aethyl	$= C_3H_6O_2$. $S = 54,9^{\circ}$ K. $v = 84,7$ K.
		$S = 53,2^{\circ}$ P. $v = 85,4$ P.
	Essigsaures Methyl	$= C_3H_6O_2$. $S = 56,3^{\circ}$ K. $v = 83,9$ K.

1) Thorpe nimmt die Atomgewichte bei seinen Berechnungen nicht genau so an, wie sie hier bei der Berechnung aller übrigen Volumina zu Grunde gelegt sind. Ich habe überall die Atomgewichte der Elemente so angenommen, wie sie in dem Jahresberichte der Chemie für 1877 aufgeführt sind und hiernach die von Thorpe berechneten Volumina bei Kochhitze umgerechnet.

2. { Essigsäures Propyl = $C_5H_{10}O_2$. $S = 103,0^\circ PP$. $v = 129,5 PP$.
 { Propionsäures Aethyl = $C_5H_{10}O_2$. $S = 98,1^\circ K$. $v = 126,7 K$.
 $S = 100^\circ PP$. $v = 128,6 PP$.
3. { Ameisensaures Isobutyl = $C_5H_{10}O_2$. $S = 98,5^\circ PP$. $v = 130,9 PP$.
 { Isobuttersäures Methyl = $C_5H_{10}O_2$. $S = 95,8^\circ K$. $v = 126,3 - 127,8 K$.
 $S = 93^\circ PP$. $v = 128,6 PP$.
4. { Essigsäures Isobutyl = $C_6H_{12}O_2$. $S = 116,1^\circ PP$. $v = 149,1 PP$.
 { Isobuttersäures Aethyl = $C_6H_{12}O_2$. $S = 114,8^\circ K$. $v = 149,7 K$.
 $S = 113^\circ PP$. $v = 151,9 PP$.
5. { Propionsäures Isobutyl = $C_7H_{14}O_2$. $S = 185,7^\circ PP$. $v = 175,0 PP$.
 { Isobuttersäures Propyl = $C_7H_{14}O_2$. $S = 185^\circ PP$. $v = 174,4 PP$.
6. { Essigsäures Isoamyl = $C_7H_{14}O_2$. $S = 188,2^\circ K$. $v = 175,4 K$.
 { Isovalerians. Aethyl = $C_7H_{14}O_2$. $S = 185,5^\circ PP$. $v = 174,7 PP$.
7. { Isobutters. Isoamyl = $C_9H_{16}O_2$. $S = 170,3^\circ PP$. $v = 221,7 PP$.
 { Isovalerians. Isobutyl = $C_9H_{16}H_2$. $S = 173,4^\circ PP$. $v = 217,8 PP$.

Hier entspricht bei fünf Paaren (2 — 6) der beobachtete Siedepunkt der aufgestellten Gesetzmässigkeit. Bei zwei Paaren (1 u. 7) widerspricht er. Dass dieser scheinbare Widerspruch nur auf Rechnung von Ungenauigkeiten der Beobachtung zu setzen ist, geht schon aus Linnemann's Siedepunktsbestimmungen¹⁾ hervor. Linnemann hat nachgewiesen, dass von intermediären Aetherarten diejenige mit höherem Aethergehalt den höhern Siedepunkt hat. Was die Siedepunkte betrifft, so ist also die hier sich ergebende Thatsache nicht neu.

Das Volumen des Aethers mit dem höhern Aethergehalt ist unter den 7 vorliegenden Paaren sechsmal (bei 1, 2, 3, 5, 6 und 7) auch grösser beobachtet. Der Widerspruch des vierten Paars ist unzweifelhaft auf Rechnung von Ungenauigkeiten der Beobachtung zu bringen.

§ 5. Bei allen im Vorausgehenden betrachteten Isomerien ergibt sich für diejenige von höherem Siedepunkt auch das etwas grössere Volumen; so für die Säuren im Vergleich mit den isomeren Aetherarten; so für die Normalverbindungen im Vergleich mit den isomeren Isoverbindungen; so für die Aetherarten mit höherem Atomgewicht des Aethers im Vergleich mit den intermediären Aetherarten von grösserem Atomgewicht der Säure.

1) Linnemann, Lieb. Ann. 162. p. 39. 1872.

Verallgemeinert darf gleichwohl der Satz, dass bei isomeren Verbindungen mit dem höhern Siedepunkt auch das grössere Volumen verbunden ist, nicht werden, denn es kommen auch Isomerien vor, welche zueinander in anderen Beziehungen stehen, als die erwähnten, und bei welchen mit dem höhern Siedepunkt das kleinere Volumen verbunden ist. Da sie bisher vereinzelt stehen, lässt sich eine Regel für dieselben zur Zeit nicht entnehmen.

§. 6. Ich gehe nun über zu den Beziehungen, welche sich für analoge Verbindungen der Elemente von Triaden, z. B. Antimon, Arsen, Phosphor, dann Jod, Brom, Chlor ergeben. Es ist beobachtet:

	Bromphosphor = PBr ₃ . $S = 175,3^\circ \text{P.}$ $v = 108,7 \text{P.}$
	$S = 172,9^\circ \text{Th.}$ $v = 108,6 \text{Th.}$
1.	Chlorphosphor = PCl ₃ . $S = 78,6^\circ \text{P.}$ $v = 93,8 \text{P.}$
	$S = 76,0^\circ \text{Th.}$ $v = 93,6 \text{Th.}$
	$\Delta S = 96,7^\circ \text{P.}$ $\Delta v = 14,9 \text{P.}$
	$," = 96,9^\circ \text{Th.}$ $," = 15,0 \text{Th.}$
2.	Bromantimon = SbBr ₃ . $S = 275,4^\circ \text{K.}$ $v = 114,6 \text{K.}$
	Chlorantimon = SbCl ₃ . $S = 223,5^\circ \text{K.}$ $v = 97,7 \text{K.}$
	$\Delta S = 51,9^\circ$ $\Delta v = 16,9.$

Die Siedepunktsdifferenz zwischen dem Bromid und Chlorid ist grösser, die Volumendifferenz ist kleiner bei der Phosphorverbindung als bei der Antimonverbindung. Wäre ebenso das Bromid und Chlorid des Arsens vergleichbar (es ist nur das Chlorid auf seine Ausdehnung untersucht), so würde sich, wie aus dem Zusammenhang der nachfolgenden Thatsachen hervorgeht, ohne Zweifel ergeben: die Siedepunktsdifferenzen dieser analogen Paare nehmen ab, ihre Volumendifferenzen nehmen zu, wenn man von den Phosphor- zu den Arsen- und von diesen zu den Antimonverbindungen übergeht.

Bezeichnet man die Volumina der Antimonverbindungen mit Brom und Chlor respective mit a und b , die Volumina der entsprechenden Phosphorverbindungen mit α und β , so ist nach dem Vorstehenden $a - b > \alpha - \beta$. Hieraus folgt, dass auch $a - \alpha > b - \beta$; d. h. die Volumendifferenz von Antimon und Phosphor ist grösser in ihren Bromverbindungen als in ihren Chlorverbindungen; die Siedepunktsdifferenz ist kleiner.

§ 7. Analoges ergibt sich für die Jodide, Bromide und Chloride der Alkoholradicale. Es ist beobachtet:

1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chlorisoamyl} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl. } S = 101,5^\circ \text{ P.} \\ \text{Chlorisobutyl} = \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl. } S = 69^\circ \text{ PP.} \end{array} \right.$	$v = 135,4 \text{ P.}$
		$\Delta S = 32,5^\circ \quad \Delta v = 22,0.$
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromisoamyl} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br. } S = 118,6^\circ \text{ P.} \\ \text{Bromisobutyl} = \text{C}_4\text{H}_9\text{Br. } S = 90,5^\circ \text{ PP.} \end{array} \right.$	$v = 149,2 \text{ P.}$
		$\Delta S = 28,1^\circ \quad \Delta v = 26,3.$
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Jodisoamyl} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{J. } S = 148,4^\circ \text{ K.} \\ \text{Jodisobutyl} = \text{C}_4\text{H}_9\text{J. } S = 122,5^\circ \text{ PP.} \end{array} \right.$	$v = 158,8 \text{ K.}$
		$\Delta S = 25,9^\circ \quad \Delta v = 29,6.$

Die Siedepunktsdifferenz nimmt ab, die Volumendifferenz nimmt zu von dem Chlor zum Brom-, zum Jodpaare. Ebenso ist beobachtet:

1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chlorpropyl} = \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl. } S = 46,5^\circ \text{ PP.} \\ \text{Chloraethyl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl. } S = 11,1^\circ \text{ P.} \end{array} \right.$	$v = 91,6 \text{ PP.}$
		$\Delta S = 35,4^\circ \quad \Delta v = 20,4.$
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Brompropyl} = \text{C}_3\text{H}_7\text{Br. } S = 71^\circ. \\ \text{Bromaethyl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br. } S = 39^\circ. \end{array} \right.$	$v = 100,3 \text{ PP.}$
		$\Delta S = 32^\circ \quad \Delta v = 21,9.$
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Jodpropyl} = \text{C}_3\text{H}_7\text{J. } S = 101^\circ. \\ \text{Jodaethyl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{J. } S = 72^\circ. \end{array} \right.$	$v = 107,9 \text{ PP.}$
		$\Delta S = 29^\circ \quad \Delta v = 21,9.$

Auch hier nehmen die Siedepunktsdifferenzen ab, die Volumendifferenzen zu, wenn man von den Chlor- zu den Brom- und Jodverbindungen übergeht.

Noch auffallender treten die gleichen Relationen hervor, wenn man die Verbindungen mit weiter voneinander abliegenden Alkoholradicalen, z. B. mit Isoamyl und Aethyl vergleicht. In der That ist beobachtet:

1.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chlorisoamyl} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl. } S = 101,5^\circ \text{ P.} \\ \text{Chloraethyl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl. } S = 11,1^\circ \text{ P.} \end{array} \right.$	$v = 135,4 \text{ P.}$
		$\Delta S = 90,4^\circ \quad \Delta v = 64,2.$
2.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bromisoamyl} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br. } S = 118,6^\circ \text{ P.} \\ \text{Bromaethyl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br. } S = 39^\circ. \end{array} \right.$	$v = 149,2 \text{ P.}$
		$\Delta S = 79,6^\circ \quad \Delta v = 70,8.$
3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Jodisoamyl} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{J. } S = 148,4^\circ \text{ K.} \\ \text{Jodaethyl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{J. } S = 72^\circ. \end{array} \right.$	$v = 158,8 \text{ K.}$
		$\Delta S = 76,4^\circ \quad \Delta v = 72,8.$

Bei allen analogen Paaren dieser Gruppe von Verbindungen der Alkoholradicale nehmen die Siedepunktsdif-

ferenzen ab und die Volumendifferenzen zu, wenn man von den Chlor- zu den Brom- und Jodverbindungen übergeht.

§ 8. Die nämliche Relation, welche sich für die entsprechenden Phosphor-, Arsen und Antimonverbindungen und für die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen ergeben hat, stellt sich auch heraus für die entsprechenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, und würde sich wohl ohne Zweifel ebenso für die Selenverbindungen ergeben, wenn solche auf ihre Ausdehnung untersucht wären. Als entsprechende Sauerstoff- und Schwefelverbindungen sind nur vergleichbar:

	Isoamylalkohol	$= C_5H_{12}O$. $S = 131,7^\circ K$. $v = 123,5 K$.
		$S = 132,1^\circ P$. $v = 122,8 P$.
1.	Aether	$= C_4H_{10}O$. $S = 34,9^\circ K$. $v = 106,2 K$.
		$S = 35,7^\circ P$. $v = 106,5 P$.
		$\Delta S = 96,8^\circ K$. $\Delta v = 17,3 K$.
		$\Delta S = 96,4^\circ P$. $\Delta v = 16,3 P$.
2.	Isoamylmercaptan	$= C_5H_{12}S$. $S = 120,1^\circ K$. $v = 140,1 K$.
	Schwefelaethyl	$= C_4H_{10}S$. $S = 91,0^\circ P$. $v = 121,5 P$.
		$\Delta S = 29,1^\circ$. $\Delta v = 18,6$.

Von dem Sauerstoffpaar zu dem entsprechenden Schwefelpaar nimmt die Siedepunktsdifferenz ab, und wächst die Volumendifferenz.

§ 9. In allen bisher erwähnten Fällen spricht sich die nämliche gesetzmässige Beziehung aus. Mit wachsendem Atomgewicht der vergleichbaren Paare nimmt die Siedepunktsdifferenz ab, die Volumendifferenz zu.

Es ist dies eine Thatsache von sehr weitreichender Bedeutung, die sich in Bezug auf die Siedepunkte auch bei vielen anderen Gruppen, welche nicht auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersucht sind, direct bestätigen lässt. Hierauf muss ich jedoch an anderer Stelle zurückkommen.

Ich werde mich auf die in §. 5 nachgewiesene Regelmässigkeit in Zukunft kurz unter dem Namen: „die Regel der Isomeren“, auf die andere hier soeben dargelegte unter dem Namen: „die Regel entsprechender Paare“ beziehen.

§ 10. Es ist zunächst von grossem Interesse zu entscheiden, ob auch den homologen Alkoholradicalen Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w., dann Isobutyl und Isoamyl

u. s. w. die nämliche Eigenschaft zukommt, wonach die Siedepunktsdifferenzen abnehmen, die Volumendifferenzen aber zunehmen, wenn man von den niederen zu den höheren Gliedern mit grösserem Atomgewicht übergeht.

Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale ergibt sich dies in der That. Ich stelle die Thatsachen zusammen, obwohl sie sich zum Theil schon als Consequenz aus dem Früheren voraussehen lassen. Vergleicht man die Brom- und Chlorverbindungen, so ergibt sich:

1.	Bromisobutyl = C ₄ H ₉ Br. $S = 90,5^\circ$ PP. $v = 122,9$ PP.
	Chlorisobutyl = C ₄ H ₉ Cl. $S = 69^\circ$ PP. $v = 113,4$ PP.
	$\Delta S = 31,5^\circ$. $\Delta v = 9,5$.
2.	Bromoamyl = C ₅ H ₁₁ Br. $S = 118,6^\circ$ P. $v = 149,2$ P.
	Chlorisoamyl = C ₅ H ₁₁ Cl. $S = 101,5^\circ$ P. $v = 135,4$ P.
	$\Delta S = 17,1^\circ$. $\Delta v = 13,8$.

Die Regel entsprechender Paare ist bestätigt.

1.	Bromoethyl = C ₂ H ₅ Br. $S = 41^\circ$. $v = 78,4$ P.
	Chloraethyl = C ₂ H ₅ Cl. $S = 11^\circ$. $v = 71,2$ P.
	$\Delta S = 30^\circ$. $\Delta v = 7,2$.
2.	Brompropyl = C ₃ H ₇ Br. $S = 72^\circ$. $v = 100,3$ PP.
	Chlorpropyl = C ₃ H ₇ Cl. $S = 46,5^\circ$ PP. $v = 91,6$ PP.
	$\Delta S = 25,5^\circ$. $\Delta v = 8,7$.

Die Regel ist bestätigt. Vergleicht man ebenso die Jod- und Brompaare, so hat man:

1.	Jodisobutyl = C ₄ H ₉ J. $S = 122,5^\circ$ PP. $v = 129,2$ PP.
	Bromisobutyl = C ₄ H ₉ Br. $S = 90,5^\circ$ PP. $v = 122,9$ PP.
	$\Delta S = 32,0^\circ$. $\Delta v = 6,3$.
2.	Jodisoamyl = C ₅ H ₁₁ J. $S = 148^\circ$ K. $v = 158,9$ K.
	Bromoamyl = C ₅ H ₁₁ Br. $S = 118,6^\circ$ P. $v = 149,2$ P.
	$\Delta S = 29,4^\circ$. $\Delta v = 9,7$.

Die Regel ist bestätigt.

1.	Jodaethyl = C ₂ H ₅ J. $S = 72^\circ$. $v = 86,0$ P.
	Bromoethyl = C ₂ H ₅ Br. $S = 39^\circ$. $v = 78,4$ P.
	$\Delta S = 33^\circ$. $\Delta v = 7,6$.
2.	Jodpropyl = C ₃ H ₇ J. $S = 102^\circ$. $v = 107,9$ PP.
	Brompropyl = C ₃ H ₇ Br. $S = 71^\circ$. $v = 100,3$ PP.
	$\Delta S = 31^\circ$. $\Delta v = 7,6$.

Die Regel bestätigt sich auch hier, wenn auch in minder prägnanter Weise.

Dass das Gleiche nun auch für die Jod- und Chlor-

paare der Alkoholradicale gültig ist, ergibt sich schon als Consequenz aus dem bisher Vorgelegten.

§ 11. Will man die Frage untersuchen, ob die Regel entsprechender Paare sich für die Alkoholradicale auch bei den Säuren der Fettreihe und ihren Aetherarten bestätigt, so muss man sich zuvörderst klar machen, dass die Ameisensäure = $\text{H.CO}_2\text{H}$, mit Essigsäure = $\text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H}$ verglichen, nur Wasserstoff an der Stelle von Methyl in der Essigsäure enthält, der Wasserstoff aber kann nicht mehr mit den Alkoholradicalen, Methyl, Aethyl u. s. w. in eine Reihe gestellt werden. Zur Entscheidung der Frage, ob mit wachsendem Alkoholradicale die Siedepunktsdifferenz benachbarter Glieder sinkt, ihre Volumendifferenz aber steigt, kann also die Ameisensäure nicht mit den höheren Säuren, und können die ameisensauren Aetherarten mit den übrigen Aetherarten verglichen, nicht in Betracht gezogen werden.

Deshalb ist von den Säuren der Fettreihe direct nur vergleichbar:

1.	Propionsäure = $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. $S = 141,8$ K.	$v = 85,9$ K.
	$S = 141,5$ PP.	$v = 86,0$ PP.
2.	Essigsäure = $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. $S = 117,1^\circ$ Pettersson	$v = 63,4$ K.
	$\Delta S = 24,5^\circ$	$\Delta v = 22,5$
2.	Normalbutters. = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. $S = 163,4^\circ$ P.	$v = 108,0$ P.
	Propionsäure = $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. $S = 141,5^\circ$ PP.	$v = 86,0$ PP.
	$\Delta S = 21,8^\circ$	$\Delta v = 22,0$

Die Siedepunktsdifferenzen bestätigen die Regel; wenn dies für die Volumendifferenzen nicht der Fall ist, so geht aus den nachfolgenden Relationen mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass dies nur durch kleine den Beobachtungen anhängende Ungenauigkeiten verursacht ist.

§ 12. Die Regel wird auch bestätigt durch die entsprechenden Aetherarten der genannten Säuren. Einen Vergleich gestatten die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen jedoch nur für die Aethylätherarten, denn von den normalbuttersauren Aetherarten ist nur das normalbuttersaure Aethyl genügend untersucht.

Pierre hat zwar für das normalbuttersaure Methyl Beobachtungen publicirt, aber seine Beobachtungen von Holz-

ätherarten von 1847, und zwar von Essigholzäther, Butterholzäther, Brommethyl und Jodmethyl scheinen alle ungenau, und nicht an reiner Substanz ausgeführt. Sie müssen alle unberücksichtigt bleiben. Auch das propionsaure Methyl ist auf seine Ausdehnung nicht untersucht.

Für die Aethylätherarten hat man nun:

1.	Propionsaures Aethyl = C ₅ H ₁₀ O ₂ .	S = 97,2° K.	v = 126,7 K.
		S = 100° PP.	v = 128,6 PP.
1.	Essigsäures Aethyl = C ₄ H ₈ O ₂ .	S = 74,3° K.	v = 107,4 K.
		S = 73,8° P.	v = 107,7 P.
2.	Normalbutters. Aethyl = C ₆ H ₁₂ O ₂ .	ΔS = 22,9° K.	Δv = 19,3 P.
	Propionsaures Aethyl = C ₅ H ₁₀ O ₂ .	" = 26,2° P.	" = 20,9 P.
2.	Normalbutters. Aethyl = C ₆ H ₁₂ O ₂ .	S = 119,6° P.	v = 150,8 P.
	Propionsaures Aethyl = C ₅ H ₁₀ O ₂ .	S = 97,2° K.	v = 126,7 K.
2.		S = 100° PP.	v = 128,6 PP.
		ΔS = 19,6° P.	Δv = 24,1 KP.
2.		ΔS = 22,4° PK.	Δv = 22,2 P.

Die Regel entsprechender Paare bestätigt sich also auch für die gleichnamigen Aetherarten der normalen Fettsäuren.

§ 13. Die Regel entsprechender Paare, wonach mit wachsendem Atomgewicht die Siedepunktdifferenz abnimmt, die Volumendifferenz aber zunimmt, bestätigt sich also auch für die Alkoholradicale, und zwar bei den normalen Säuren der Fettreihe und bei den gleichnamigen Aetherarten dieser Säuren. Es ist diese gesetzmässige Beziehung eine sehr lehrreiche und bedeutsame, aber sie ist keineswegs eine allgemeine; denn genau die umgekehrte gesetzmässige Beziehung, ein Steigen der Siedepunktdifferenz und ein Sinken der Volumendifferenz mit steigendem Atomgewicht der vergleichbaren Paare findet statt bei den Alkoholen der Fettreihe und den diesen Alkoholen entsprechenden Aetherarten der nämlichen Säure.

§ 14. Für die normalen Alkohole ist beobachtet:

1.	Aethylalkohol (Weingeist) = C ₂ H ₆ O.	S = 78,4° K.	v = 62,2 K.
	Methylalkohol (Holzgeist) = CH ₄ O.	S = 65,5° K.	v = 42,3 K.
2.	Propylalkohol = C ₃ H ₈ O.	ΔS = 12,9°.	Δv = 19,9.
	Aethylalkohol = C ₂ H ₆ O.	S = 98° PP.	v = 81,5 PP.
2.		ΔS = 19,6°.	Δv = 19,3.

Hier wachsen die Siedepunktsdifferenzen, und die Volumendifferenzen nehmen ab mit steigendem Atomgewicht der Paare.

§ 15. Noch prägnanter tritt diese Thatsache hervor, wenn man die Aetherarten der nämlichen Säure vergleicht, und hier lassen sich nun auch die ameisensauren Aetherarten mit in Betracht ziehen. Es ist beobachtet:

a) Für die Formiate:

Ameisens. Aethyl = C ₃ H ₆ O ₂ .	S = 54,9°K.	v = 84,7K.	- 85,4P.
" Methyl = C ₂ H ₄ O ₂ .	S = 33,4°K.	v = 63,1K.	- 63,1K.
	ΔS = 21,5°K.	Δv = 21,6	- 22,3.
i. M. Δv = 22,0.			

Ameisensaures Propyl	= C ₄ H ₈ O ₂ .	S = 82,7°PP.	v = 106,9 PP.	- 106,9 PP.
Ameisensaures Aethyl	= C ₃ H ₆ O ₂ .	S = 54,9°K.	v = 84,7K.	- 85,4P.
	ΔS = 27,8°	Δv = 22,2		- 21,5.
i. M. Δv = 21,7.				

b) Für die Acetate:

Essigs. Aethyl = C ₃ H ₆ O ₂ .	S = 74,3°K.	v = 107,4K.	
	S = 73,8°P.	v = 107,7P.	
" Methyl = C ₃ H ₆ O ₂ .	S = 56,3°K.	v = 83,9K.	
	ΔS = 18,0°K.	Δv = 23,5K.	
	„ = 17,5°KP.	„ = 23,8KP.	
Essigs. Propyl = C ₅ H ₁₀ O ₂ .	S = 103° PP.	v = 129,5 PP.	
" Aethyl = C ₄ H ₈ O ₂ .	S = 74,3°K.	v = 107,4K.	
	S = 73,8°P.	v = 107,7P.	
	ΔS = 28,7°	Δv = 22,1	
	„ S = 29,2°	„ v = 21,8.	

c) Für die Isobutyrate:

Isobutters. Aethyl = C ₆ H ₁₂ O ₂ .	S = 114,8°K.	v = 149,7K.	
	S = 113° PP.	v = 151,9 PP.	
" Methyl = C ₅ H ₁₀ O ₂ .	S = 95,9°K.	v = 126,3K.	
	S = 93° PP.	v = 128,3 PP.	
	ΔS = 18,9°K.	Δv = 23,4K.	
	„ = 20,0°PP.	„ = 23,6 PP.	
i. M. Δv = 23,5.			
Isobutters. Propyl = C ₇ H ₁₄ O ₂ .	S = 135° PP.	v = 174,4 PP.	
" Aethyl = C ₆ H ₁₂ O ₂ .	S = 114,8°K.	v = 149,7 K.	
	S = 113° PP.	v = 151,9 PP.	
	ΔS = 20,2°KPP.	Δv = 24,7KPP.	
	„ = 22,0°PP.	„ = 22,5 PP.	
i. M. Δv = 23,6.			

d) Für die Isovalerianate:

1.	Isovaleriansaures Aethyl	$C_7H_{14}O_2$.	$S = 135,5^\circ PP.$	$v = 174,7 PP.$
	Isovaleriansaures Methyl	$C_6H_{12}O_2$.	$S = 116,2^\circ K.$	$v = 149,6 K.$
2.			$S = 117,5^\circ PP.$	$v = 149,8 PP.$
			$\Delta S = 19,3^\circ KPP.$	$\Delta v = 25,1 KPP.$
2.	Isovalerians. Propyl	$C_8H_{16}O_2$.	$S = 157^\circ PP.$	$v = 198,6 PP.$
	" Aethyl	$C_7H_{14}O_2$.	$S = 135,5^\circ PP.$	$v = 174,7 PP.$
			$\Delta S = 21,5^\circ$	$\Delta v = 23,9 PP.$

Ausnahmslos findet hier mit steigendem Alkoholradical ein Steigen der Siedepunktsdifferenz der Paare statt. Ein Sinken der Volumendifferenz ist bei den Formiaten, Acetaten und Isovalerianaten klar angezeigt. Wenn es bei den Isobutyren nicht deutlich hervortritt, so dürfte dies wohl nur auf mangelnde Genauigkeit der Beobachtungen zurückzuführen sein.

§ 16. Die Gesetzmässigkeit, welche sich für die Alkohole und ihre Aetherarten mit der nämlichen Säure ergeben hat, ist, wie ich hier sogleich anführen will, auch gültig für die Aldehyde und einige andere Gruppen. Die Beobachtungen bieten jedoch noch nicht eine Reihe von drei Gliedern, d. h. zwei vergleichbaren Paaren dar. Ich kann daher diese That-sache erst später anderweitig begründen.

Da sich alle erwähnten Gesetzmässigkeiten bei Zugrundelegung der unmittelbar aus den Beobachtungen sich ergebenden Werthe ganz unverkennbar herausstellen, so sieht man, dass die Beobachtungen im allgemeinen doch viel genauer sind, als sie bisher zum Theil selbst von deren Autoren bei ihren theoretischen Betrachtungen geschätzt wurden.

Es sind lediglich reine Thatsachen, welchen ich im Vorstehenden, ohne jede theoretische Beigabe, Worte geliehen habe.

Ich habe dem Nachweis derselben so viele Sorgfalt gewidmet, weil ohne die Kenntniss dieser Thatsachen ein richtiges Verständniss der Volumenconstitution flüssiger Verbindungen ganz und gar nicht gewonnen werden kann.

II. Theoretische Erwägungen.

§ 17. Es ist nun die nächste Aufgabe, auch eine brauchbare theoretische Auffassung für die entwickelten Gesetzmässigkeiten zu gewinnen.

Ich werde dabei zunächst von den in Bezug auf die Siedepunkte nachgewiesenen Regelmässigkeiten, auf die ich an anderer Stelle zurückkomme, absehen, und hier nur auf die in den Volumenverhältnissen sich aussprechenden gesetzmässigen Beziehungen näher eingehen.

In jeder Reihe entsprechender Verbindungen nimmt das Volumen derselben mit dem Hinzutritt bestimmter Gruppen an Grösse zu. So wächst z. B. in jeder Reihe mit dem Hinzutritt der Elemente des Methylens = CH_2 , auch das Volumen der Verbindungen um einen, nach dem Vorausgehenden nicht constanten, aber innerhalb nicht sehr weiter Grenzen gesetzmässig veränderlichen Werth.

Es ist hierdurch nahegelegt, wie ich es 1840 erstmals versuchte, das Gesamtvolumen einer Verbindung aufzufassen als Summe der durch ihre Componenten und beziehungsweise Elemente in gesetzmässiger Weise verursachten oder beigesteuerten Beträgen; und es wird sich daher darum handeln, die Regeln aufzusuchen, welche sich nach diesem Summationsprincip für die von den einzelnen Componenten beigesteuerten Beträgen ergeben, welche Beträge ich als Componentenvolumina und beziehungsweise als Volumina der Elemente bezeichnen will.

§ 18. Ich gehe dabei, wie schon 1843, von dem leitenden Gedanken, von der fundamentalen Anschauung aus, dass eine flüssige chemische Verbindung etwas in sich durchaus Gleichförmiges ist, so dass ihren sämmtlichen Bestandtheilen, in dem Zustande, in welchem sie in der Verbindung enthalten sind, unter anderem auch gleiche relative Ausdehnung durch die Wärme zukommt, wobei ich unter „Ausdehnung“ lediglich die infolge der Erwärmung eintretende Volumenvergrösserung sowohl der gesammten Verbindung, als der auf die einzelnen Componenten entfallenden Beträge dieser Vergrösserung verstehe.

Hieraus ergibt sich sofort, dass das Verhältniss der Componentenvolumina einer flüssigen Verbindung unverändert bleibt, wenn sich dieselbe durch Erwärmung ausdehnt, oder durch Wärmeverlust zusammenzieht. Würden sich bei irgend einer Temperatur die Componenten nicht mehr in gleichem Verhältniss auszudehnen befähigt sein, so würde bei dieser Temperatur die Verbindung keinen Bestand mehr haben können.

Wählt man irgend ein geeignetes Volumen als Maass, durch welches die Componentenvolumina gemessen und in Zahlen ausgedrückt werden, und nennt man dieses Maass die Stere, so wird das Volumen der ganzen Verbindung und jeder Componente und beziehungsweise Elementes derselben durch eine bestimmte Sterenzahl gemessen; und weil sich das Verhältniss der Componentenvolumina nicht ändert mit der Ausdehnung, so ist ersichtlich, dass bei der Ausdehnung oder Zusammenziehung der Flüssigkeit infolge von Wärmeeinwirkungen nicht ihre Sterenzahl, sondern nur die Grösse der Stere sich ändert, und zwar relativ gleichmässig für die Flüssigkeit und für jeden ihrer Componenten.

Zur Erläuterung diene ein Beispiel. Angenommen, es sei ermittelt, und es wird dies später in der That so geschehen, dass in dem Cyanmethyl = CH_3Cy vom Volumen 56,1 bei seiner Kochhitze das Methyl = CH_3 und das Cyan = Cy gleichviel zu dem Gesamtvolumen beitragen, und ebenso dass von dem Methyl = CH_3 selbst das Kohlenstoffatom und jedes der drei Wasserstoffatome ebenfalls gleich viel beitragen, so wird das Volumen des Kohlenstoffatoms und ebenso jedes Wasserstoffatoms des Methyls den vierten Theil des Methylvolumens und den achten Theil des Gesamtvolumens des Cyanmethyle ausmachen. Wählen wir nun diesen achten Theil des Volumens des Cyanmethyle als Maass, womit die Volumina der Componenten und das Volumen der Verbindung gemessen werden, und nennen wir dieses Maass eine Stere, so kommen dem Atome Kohlenstoff und jedem Atom Wasserstoff des Methyls je eine Stere, dem Methyl wie dem Cyan je vier Steren, dem Cyanmethyl acht Steren Raumfüllung zu.

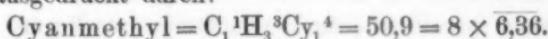
Bezeichnet man ferner die Sterenzahl eines Elementes mit einer Zahl rechts oben neben dem Zeichen des Elementes, wie die Atomzahl durch eine solche rechts unten neben dem Zeichen, so kann die Volumenconstitution des Cyanmethylen dargestellt werden wie folgt:



Hier ist also, wenn die Atomgewichte in Grammen ausgedrückt sind, ein Volumen von 7,01 ccm die Stere, und die Formel drückt aus, dass C u. H des Methylen je eine Stere, das Cyan aber vier Steren zur Raumerfüllung der Verbindung beitragen.

Wenn sich nun das Cyanmethyl durch Erwärmung ausdehnt oder durch Abkühlung zusammenzieht, so ändert sich nach der erwähnten Grundanschauung nicht das Verhältniss der Componentenvolumina, nicht ihre Sterenzahl und nicht die Sterenzahl der Verbindung, sondern nur die Stere selbst wird grösser oder kleiner.

Aus der Dichtigkeitsmessung des Cyanmethylen bei 0° von Vincent und Delaunay ergibt sich das Volumen des Cyanmethylen bei 0° zu 50,9. Es ist daher die Volumenconstitution bei 0° ausgedrückt durch:



Es ist lediglich die dem Siedepunkt von 81,6° entsprechende Stere $\overline{7,01}$ auf $\overline{6,36}$ bei 0° gesunken; alle anderen Beziehungen sind unverändert geblieben.

Die Wahl der Stere und die Sterenzahl der Componenten erscheint bei einer einzelnen Verbindung freilich willkürlich. Wenn man aber die Volumenverhältnisse der Verbindungen im Zusammenhang untersucht, so ergeben sich für die Entscheidung die wichtigsten Anhaltspunkte.

Die Einfachheit und die übereinstimmende Durchführbarkeit bei zahlreichen Körperklassen werden auch hier wie bei anderen Klassen von Naturerscheinungen den Prüfstein für die Brauchbarkeit, resp. Richtigkeit der Erklärungsweise abgeben.

Es wird sich durch eine gründliche Untersuchung der Volumenverhältnisse der Verbindungen bei ihren respectiven Siedepunkten in der That herausstellen, dass, soweit dazu bis

jetzt ein genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt, alle Verbindungen, wie das als Beispiel angeführte Cyanmethyl, höchst einfache Volumenverhältnisse ihrer Componenten und bezw. Elemente erkennen lassen. Ebenso wird sich ergeben, dass die Componentenvolumina im strengsten Zusammenhange mit den Structurverhältnissen, und dem zufolge der chemischen Natur der Verbindungen stehen.

§ 19. Die Stere verschiedener Flüssigkeiten bei ihrer resp. Kochhitze ist nach den in § 1 bis § 16 mitgetheilten Thatsachen nicht völlig die gleiche, sondern eine in engen Grenzen gesetzmässig veränderliche Grösse. Ich habe mit Unrecht im Anfang der vierziger Jahre die Stere der Flüssigkeiten bei Kochhitze, also bei gleicher Spannkraft ihrer Dämpfe, für einen unveränderlichen Werth gehalten. Doch lagen damals ausser ein paar Versuchen Gay-Lussac's noch keine Beobachtungen über die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme vor, und jene hypothetische Annahme war daher damals eine sehr berechtigte erste Annäherung an die Wahrheit. Eine solche Annahme ist durch die mitgetheilten Thatsachen jedoch fortan ein für allemal ausgeschlossen, denn isomere Körper, auch wenn sie dem nämlichen Typus angehören, haben doch niemals, soweit bis jetzt Beobachtungen vorliegen, streng gleiche Volumina bei ihren resp. Siedepunkten.

Ich muss nun schon hier vorausschicken, dass sich bei Kochhitze aller bis jetzt auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Kohlenverbindungen für das Volumen keines einzigen ihrer Elementaratome ein Werth ergibt, der kleiner wäre als 6,7, das ist der kleinste Werth einer Stere; nur im Ammoniak und in den Aminen kommt ein Doppelatom Wasserstoff auf eine Stere condensirt vor.

Man könnte daher bei den § 2 bis § 5 erwähnten isomeren Paaren, deren Volumina sich immer sehr nahe liegen, die geringen Volumenunterschiede derselben nicht auf Rechnung einer verschiedenen Sterenzahl bringen, sondern es sind diese Unterschiede nur durch eine sehr wenig verschiedene Grösse der Stere zu erklären.

An Stelle der früheren Annahme, dass die Volumina jedes der erwähnten isomeren Paare bei den resp. Siedepunkten

gleiche seien, hat fortan die den Thatsachen entsprechende Auffassung zu treten, dass die Volumina jener isomeren Paare durch die gleiche Sterenzahl gemessen werden, dass jedoch die Grösse der Stere eine wenn auch in sehr engen Grenzen eingeschlossene Verschiedenheit bestimmt erkennen lässt.

So wird sich z. B. im Verlauf der ferneren Untersuchungen ergeben, dass:

$$\text{Normalbuttersäure} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 108,0 \text{ P.} = 15 \times \overline{7,19} \quad \text{und}$$

$$\text{Isobuttersäure} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 106,7 \text{ K.} = 15 \times \overline{7,11}$$

aufzufassen ist.

§ 20. Es muss ferner anerkannt werden, dass in entsprechenden Verbindungen von gleicher Ordnung, d. h. von gleichen Structurverhältnissen, ein und dasselbe Element mit unveränderlicher Sterenzahl enthalten ist.

Vergleicht man z. B. Chlorpropyl und Chloräethyl, so haben beide (§ 7) die Volumendifferenz 20,4; Brompropyl und Bromäethyl aber haben die etwas grössere Volumendifferenz 21,9. Es wäre gewiss höchst unzweckmässig, anzunehmen, dass die Sterenzahl des Chlors oder des Broms oder des Aethyls oder Propyls in den zwei genannten Verbindungen, in welchen jeder dieser Körper vorkommt, eine verschiedene sei. Es kann zweckmässig nur angenommen werden, dass die Stere selbst in der Propylverbindung um weniges grösser ist, als in der entsprechenden Aethylverbindung, und ebenso in der Bromverbindung etwas grösser als in der entsprechenden Chlorverbindung. Was von diesem Beispiele gilt, ist ebenso gültig von jedem andern. Es hat also z. B. das Jod in allen Jodiden der Alkoholradicale die nämliche Sterenzahl; ebenso das Brom in allen Bromiden, das Chlor in allen Chloriden der Alkoholradicale; aber die Stere selbst ist in den Chloriden etwas kleiner als in den entsprechenden Bromiden, und in diesen etwas kleiner als in den entsprechenden Jodiden. Das Gleiche gilt von den Alkoholradicalen selbst. Das Aethyl z. B. hat die nämliche Sterenzahl im Chlorid wie im Bromid und Jodid, und nur die Grösse der Stere wächst etwas, wenn man vom Chlorid zum Bromid und Jodid des Aethyls übergeht. So

werden sich hiernach, wie ich zur Erläuterung befüge, beispielsweise ergeben:

Chloräthyl	$= C_2^1 H_5^5 Cl_1^3 =$	71,2 P.	$= 10 \times \underline{7,12}$
Bromäthyl	$= C_2^1 H_5^5 Br_1^4 =$	76,4 P.	$= 11 \times \underline{7,13}$
Jodäthyl	$= C_2^1 H_5^5 J_1^5 =$	86,0 P.	$= 12 \times \underline{7,17}$
Brompropyl	$= C_3^1 H_7^7 Br_1^4 =$	100,3 PP.	$= 14 \times \underline{7,16}$ u. s. w.

§ 21. Von diesem Standpunkte aus kann man nun den in den Paragraphen 6 – 16 nachgewiesenen Regelmässigkeiten den Ausdruck geben:

In den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Phosphors, Arsens und Antimons, und ebenso der Alkoholradicale, in den Säuren der Fettreihe und den gleichnamigen Aethern mit diesen Säuren wächst die Stere mit dem Atomgewicht. Dagegen bei den normalen Alkoholen nimmt die Stere mit dem Atomgewicht ab. Bei den diesen Alkoholen entsprechenden Aethern der nämlichen Säure nimmt zwar entsprechend die Volumendifferenz der Paare mit wachsendem Atomgewicht ebenfalls ab, aber nicht, wie sich später ergeben wird, weil die Stere selbst mit dem Atomgewicht abnimmt, sondern weil ihre Zunahme mit wachsendem Atomgewicht rasch abnimmt.

§ 22. Hält man sich nun an die erwähnte Auffassung und prüft, welche Stere den Verbindungen, und welche Sterenzahl diesen und den einzelnen Elementen in bestimmten Verbindungsgruppen zukommen kann, so stellen sich sehr merkwürdige und einfache Beziehungen heraus.

Es ergibt sich zunächst ganz allgemein, dass die Volumina der Componenten und beziehungsweise der Elemente jeder Verbindung in einfachen Verhältnissen stehen.

Es ergibt sich ferner, dass die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im allgemeinen die gleiche Raumerfüllung einer Stere haben. In bestimmten Gruppen, und zwar im strengsten Zusammenhange mit den Valenzen, mit welchen die Elemente in denselben verbunden sind, finden sich diese Elemente jedoch mit einer andern Condensation oder Sterenzahl.

So hat z. B. der an einwertige Elemente oder Gruppen gebundene Sauerstoff die Volumenconstitution O_1^1 , d. h. ein

Atom erfüllt den Raum einer Stere. Der an ein Kohlenstoffatom zweiwerthig gebundene Sauerstoff aber hat die doppelte Raumerfüllung und also die Volumenconstitution O_1^2 . Der an einwerthige Elemente oder Gruppen gebundene Stickstoff hat die Condensation auf eine Stere als N_1^1 . Der an ein Kohlenstoffatom dreiwerthig gebundene Stickstoff aber hat als N_1^2 die doppelte Raumerfüllung. Der an einwerthige Elemente oder Gruppen gebunden Kohlenstoff hat die Condensation C_1^1 . Zwei zweiwerthig miteinander verbundene Kohlenstoffatome scheinen die Raumerfüllung C_2^3 zu haben. Der dreiwerthig an ein Stickstoffatom gebundene Kohlenstoff hat die Raumerfüllung C_1^2 u. s. w.

Es ergibt sich ferner, dass die Grösse der nach den entwickelten gesetzmässigen Beziehungen veränderlichen Stere bei Kochhitze (durch welche sich die Volumina der Verbindungen und ihrer Elemente in ganzen Zahlen ausdrücken lassen, für alle bis jetzt auf ihre Ausdehnung durch die Wärme untersuchten Kohlenverbindungen, für welche sich die Volumenconstitution bereits erkennen lässt) doch in den engen Grenzen 6, 7 — 7,5 eingeschlossen bleibt, welche Zahlen Cubikcentimeter bezeichnen, wenn die Atomgewichte in Grammen ausgedrückt sind.

Zur Erläuterung füge ich noch einige Beispiele an. Es ist z. B. dem Mitgetheilten entsprechend:

Aether	$= C_2^2 H_5^4 O_1^1 C_2^2 H_5^5$	$= 106,2 \text{ K.} = 15 \times \underline{\underline{7,08}}$
Holzgeist	$= C_1^1 H_3^3. O_1^1 H_1^1$	$= 42,3 \text{ K.} = 6 \times \underline{\underline{7,05}}$
Weingeist	$= C_2^2 H_5^5. O_1^1 H_1^1$	$= 62,2 \text{ K.} = 9 \times \underline{\underline{6,91}}$
Aldehyd	$= C_1^1 H_3^3. C_1^1 O_1^1 H_1^1$	$= 56,9 \text{ K.} = 8 \times \underline{\underline{7,11}}$
Aceton	$= C_1^1 H_3^3. C_1^1 O_1^2 C_1^1 H_3^3$	$= 77,4 \text{ K.} = 11 \times \underline{\underline{7,04}}$
Essigsäure.	$= C_1^1 H_3^3. C_1^1 O_1^2 O_1^1 H_1^1$	$= 63,4 \text{ K.} = 9 \times \underline{\underline{7,04}}$
Essigs. Methyl . . .	$= C_1^1 H_3^3. C_1^1 O_1^2 O_1^1 C_1^1 H_3^3$	$= 83,9 \text{ K.} = 12 \times \underline{\underline{6,99}}$
Ameisens. Aethyl. .	$= H_1^1 C_1^1 O_1^2. O_1^1 C_2^2 H_5^5$	$= 84,7 \text{ K.} = 12 \times \underline{\underline{7,06}}$
Cyanmethyl	$= C_1^1 H_3^3. C_1^1 N_1^2$	$= 56,1 = 8 \times \underline{\underline{7,01}}$
u. s. f.		

Ich muss es mir für nachfolgende Mittheilungen vorbehalten, für alle (§ 22) erwähnten und analoge hier noch nicht erwähnte Thatsachen den ausführlichen Nachweis zu liefern.

Karlsruhe den 4. August 1880.

**XVI. Ueber Schwankungen des Meeresspiegels
infolge von geologischen Veränderungen;
von K. Zöppritz.**

Die Oberfläche des Oceans ist, sofern man von den durch Gezeiten, Luftdruckdifferenzen und Winde hervorgebrachten Schwankungen absieht, eine Niveaufläche der Kräftefunction der Erde, d. h. eine Oberfläche, auf welcher überall die Kräftefunction, die sich aus dem Gravitationspotentialen der Erde und dem Potentiale der Centrifugalkraft zusammensetzt, einen constanten Werth besitzt. Für die Bestimmung des Potentials der Erde auf andere Himmelskörper genügt es, dieselbe als aus homogenen, annähernd centrobarischen Schichten zusammengesetzt zu denken und den Unterschied zwischen dem Hauptträgheitsmoment um die Rotationsaxe und demjenigen um einen Aequatordurchmesser als so klein anzunehmen, dass die zweite Potenz seines Verhältnisses zum ganzen Trägheitsmoment vernachlässigt werden kann. Obwohl die alltägliche Erfahrung lehrt, dass wenigstens die äussere Schale der Erde aus Bestandtheilen von sehr verschiedener Dichte besteht und die Bedingung, ein Attractionszentrum zu besitzen, gar nicht oder doch nur in sehr unvollkommenem Grade erfüllt, so ist für Körper, die wenigstens die Entfernung des Mondes haben, doch die zuvorgenannte Annäherung ausreichend, weil die Schale, worin die Unregelmässigkeiten der Massevertheilung vorkommen, nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Gesammtmasse der Erde bilden und in den Ausdruck für das Potential alle diese Massen mit sehr grossen Divisoren, den Entfernungen, versehen eingehen.

Anders verhält es sich, wenn man das Gravitationspotential für einen Punkt der Erdoberfläche bilden will. Hier erhalten die zunächst um den Punkt gelegenen Massetheilchen kleine Divisoren und üben deshalb auf den Werth der Summe erheblichen Einfluss aus, und jede Unregelmässigkeit in der Massenanordnung macht sich im Werthe des Potentials sofort bemerklich. Indem sonach die Kräftefunction der Erde an

der Erdoberfläche von den Unregelmässigkeiten ihrer Bildung beeinflusst wird, kann auch die Niveaufläche des Oceans keine Fläche von einfachem, einheitlichem Bildungsgesetze sein, sondern sie muss eine unregelmässige, von der Vertheilung von Meer und Festland, Ebene und Gebirg beeinflusste Gestalt haben, die allerdings von einem Rotationssphäroid nur verhältnissmässig geringe Abweichungen zeigt.

Die Mittel und Wege, solche Unregelmässigkeiten aufzufinden und aus der bekannten Configuration von Land und Meer zu berechnen, hat zuerst G. G. Stokes in einer wenig bekannt gewordenen Abhandlung: *On the variation of gravity at the surface of the earth*¹⁾ entwickelt; später unabhängig und mehr von praktischen Gesichtspunkten ausgehend Ph. Fischer in seinen „Untersuchungen über die Gestalt der Erde“²⁾. Die allgemeinen Eigenschaften der Niveauflächen der Erde, die von Listing³⁾ sogenannten Geoide hat Herr Bruns in seiner bedeutsamen Abhandlung „Die Figur der Erde“⁴⁾ vollständig untersucht und aufgeklärt. Derselbe hat auch, indem er für die Continente und Oceane der Erde eine einfache, der wirklichen ähnliche, schematische Massevertheilung substituirte, die Abweichungen der Meeresoberfläche von dem regelmässigen Sphäroid für Punkte des Aequators von je 5° Längendifferenz bestimmt und Niveauunterschiede von gegen 1000 m als möglich erkannt.

Für den längs der Normale gemessenen Abstand zwischen Sphäroid und Geoid hat Bruns eine sehr einfache Formel entwickelt.⁵⁾ Bezeichnet man für einen Punkt der Erdoberfläche mit T die Differenz zwischen dem Potentialwerthe des Geoids und dem des regelmässigen Sphäroids, ferner mit γ die theoretische Schwere auf dem letztern und mit ε die Lothablenkung, so ist der gesuchte Abstand:

$$h = - \frac{T}{\gamma \cos \varepsilon},$$

1) G. G. Stokes, *Trans. of the phil. soc. of Cambridge*. 8. part 5. 1849.

2) Ph. Fischer, *Untersuch. üb. d. Gestalt d. Erde*. Darmstadt 1868.

3) Listing, *Nachr. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen*. 1873. p. 41.

4) *Publication d. k. preuss. geodätischen Instituts*. Berlin 1878.

5) Bruns, l. c. p. 20.

Brunns zeigte nun, wie unter der Voraussetzung, dass Unregelmässigkeiten der Massevertheilung nicht im Erdinnern, sondern nur in der ungleichen Vertheilung von Land und Meer über die Oberfläche bestehen, die Grösse T betrachtet werden kann als das Potential 1) des über dem Meeresniveau hervorragenden festen Landes mit der mittlern Dichte $k_2 = 2,5$ und 2) der Meere mit der mittlern Dichte $k_1 = 1 - k_2 = -1,5$. Bezeichnet man dieses Potential mit $-\Omega$ und bemerkt, das ϵ immer nur wenige Secunden beträgt, sein Cosinus also von der Einheit kaum verschieden ist, so wird:

$$h = \frac{\Omega}{\gamma},$$

worin man überdies ohne erheblichen Fehler statt des theoretischen den wahren Werth der Schwere setzen kann. — Diese Gleichung hat schon Dahlander¹⁾ für die Niveauveränderung einer unendlich ausgedehnten Meeresfläche durch einen nahe derselben befindlichen Körper von beschränkter Ausdehnung aufgestellt und auf einige specielle Formen einer solchen Masse angewandt.

Jede Aenderung in der Vertheilung der Massen auf der Erdoberfläche wird eine Veränderung des Potentials und somit eine Niveauschwankung, d. h. eine Aenderung des Abstandes h zwischen dem regelmässigen Sphäroid und dem wirklichen Geoid hervorrufen, und zwar wird, falls die Massenverschiebung nur einen kleinen Theil der Oberfläche betrifft, die Potentialänderung und also auch die Niveauschwankung vorzugsweise auf diesem Theile merklich sein. — Solche Masseverschiebungen werden nun durch geologische Vorgänge wie Erosion und Sedimentablagerung, ferner durch säculare Hebungen und Senkungen zum Ausgleich innerer Spannungen der Erdrinde auf deren Oberfläche in ausgedehntem Maasse hervorgebracht und lassen sich hinsichtlich ihrer Grösse und Ausdehnung an vielen Stellen annähernd ausmessen. Es ist sicherlich von Interesse, zu untersuchen, wie gross die Niveauänderungen sind, welche durch bestimmte Sedimentablagerungen oder durch bestimmte Hebungen hervorgerufen sein müssen.

1) Dahlander, Pogg. Ann. 117. p. 153. 1862.

Jegliche Massenverschiebung besteht aus zweierlei Änderungen, der Masseverminderung an gewissen und der Vermehrung, Anhäufung an anderen Stellen. Letztere bringen eine positive Potentialdifferenz $\delta\Omega$, erstere eine negative $-\delta\Omega'$ hervor. Die neue Höhe wird also:

$$h + \delta h = \frac{\Omega + \delta\Omega - \delta\Omega'}{\gamma},$$

wobei von der verschwindend kleinen Änderung abgesehen ist, die der Werth der Schwere γ erleidet. Die Niveauänderung ist also:

$$\delta h = \frac{\delta\Omega - \delta\Omega'}{\gamma}.$$

Angenommen, die schaukelartige Bewegung, welcher nach den früheren Wasserstandsbeobachtungen die skandinavische Halbinsel unterworfen zu sein scheint, wäre ganz auf sie beschränkt, so müsste man, um die innerhalb eines gewissen Zeitraumes eingetretene Niveauänderung an einem Küstenpunkte zu bestimmen, das Potential $\delta\Omega$ des emporgehobenen und dasjenige $\delta\Omega'$ des untergesunkenen Theils für den betrachteten Punkt berechnen. Ihre Differenz gibt, durch die Schwere dividirt, die davon herrührende Spiegeländerung. Da δh die Änderung im Abstand des Geoids vom Sphäroid, oder was nahezu identisch ist, die Veränderung im Radiusvector der Meeresoberfläche bedeutet, so versteht es sich von selbst, dass, falls man die Änderung des Wasserstandes an einem mit der Küste festverbundenem Pegel angeben will, noch die eigene Bewegung des Landes, bzw. die Veränderung seiner Entfernung vom Erdmittelpunkt in Rechnung zu ziehen, d. h. algebraisch zu addiren ist.

In den nachfolgend zu betrachtenden Fällen wird zuweilen $\delta\Omega'$ vernachlässigt, d. h. es wird nur das Sediment in Betracht gezogen und die Niveauänderung in dessen Nähe berechnet. Diese Vernachlässigung ist in zwei ausgedehnten Klassen von Fällen gestattet, ohne der hier erstrebten Genauigkeit Abbruch zu thun, nämlich 1) wenn das Gebiet, wo die Massen weggenommen werden, sehr entfernt von dem Ablagerungsgebiet liegt; 2) wenn die Massen durch gleichförmige Wegnahme von der ganzen Erdoberfläche beschafft

werden. Ersteres ist z. B. der Fall bei den Deltabildungen grosser Flüsse, wozu das Material aus weiter Ferne dem Innern der Continente entnommen wird, und unter der Voraussetzung, dass die Niveauänderung über dem Delta selbst bestimmt werden soll. — Der zweite Fall würde dagegen vorliegen, wenn infolge allgemeiner gleichmässiger Contraction der Erde an einer Stelle eine Scholle emporgehoben würde, an deren Rand die Niveauänderung bestimmt werden soll. In beiden Fällen, die übrigens in der Natur in den mannigfältigsten Variationen vorkommen können, verschwindet $\delta\Omega'$ wegen der Entfernung der darin vorkommenden Massen gegen $\delta\Omega$, das von den benachbarten Massen herrührt, und man behält nur:

$$\delta h = \frac{\delta\Omega}{\gamma}.$$

Die erste Frage, die ich mir gestellt habe, ist die nach der Wirkung eines einzelnen Flussdeltas. Um den Fall einer mathematischen Behandlung zugänglich zu machen, habe ich folgende einfache geometrische Voraussetzungen gemacht. Ein Fluss mündet rechtwinklig auf eine geradlinig verlaufende Küste, von welcher der Meeresboden als unter dem Winkel ν gegen den Horizont geneigte Ebene abfällt. Das Sediment wird dann auf diese geneigte Ebene in der ungefähren Gestalt eines Kugelabschnitts aufgelagert sein, in dessen Rand die Flussmündung liegt, und der an dieser Stelle die Horizontalebene berührt. Ich will annehmen, dass das Sediment wirklich ein Abschnitt einer homogenen Kugel vom Halbmesser a sei. Ihr Mittelpunkt liegt dann auf der verlängerten Lothlinie LM der Mündungsstelle in C (Fig. 1). — Vor Entstehung des Niederschlags war der betreffende Raum mit Wasser erfüllt. Wenn die Dichte der abgelagerten Masse um ϵ grösser ist als die des Wassers, so hat man für $\delta\Omega$ das Potential eines mit der Dichtigkeit ϵ erfüllten Kugelabschnitts zu setzen. Es ist vorzugsweise von Interesse, den Werth von δh in der Mündungsgegend zu



Fig. 1.

kennen
M erh
larcoo
Das V
zwei u
in der
zwei u
voriger
M als
Es ha
rechne

und da

=
D
keit du
ihres
sei =

D
den le
also d
länge .

D
abschn

kennen. Das Potential des Abschnitts auf den Randpunkt M erhält man leicht, indem man ein eigenthümliches Polarcoordinatensystem einführt¹⁾, dessen Pol der Punkt M ist. Das Volumenelement dv an der Stelle P sei begrenzt durch zwei unter dem kleinen Winkel $d\vartheta$ gegen einander geneigte, in der Küstenlinie KK' sich schneidende Ebenen, ferner durch zwei unter dem Winkel $d\varphi$ in M sich schneidende, auf den vorigen senkrechte Ebenen und durch zwei Kugelflächen um M als Mittelpunkt von den Radien $MP = r$ und $r - dr$. Es hat dann, wenn der Winkel ϑ vom Horizont an gerechnet, $CM = a$ und $\angle HMN = \nu$ gesetzt wird, den Werth:

$$dv = rd\varphi \cdot r \cos \varphi d\vartheta \cdot dr,$$

und das Potential des Kugelabschnitts auf M wird daher:

$$\begin{aligned} \int \frac{dv}{r} &= \varepsilon \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos \varphi d\varphi \int_0^\nu d\vartheta \int_0^{2a \sin \vartheta \cos \varphi} r dr \\ &= 2\varepsilon a^3 \int_0^\nu \sin^2 \vartheta d\vartheta \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \cos^3 \varphi d\varphi = \frac{4}{3} \varepsilon a^3 (\nu - \frac{1}{3} \sin 2\nu). \end{aligned}$$

Die Schwere γ drückt man mit hinlänglicher Genauigkeit durch die Masse der Erde, dividirt durch das Quadrat ihres mittlern Halbmessers R aus. Ihre mittlere Dichte sei $= \eta$, dann wird:

$$\gamma = \frac{4}{3} R \eta \pi, \text{ folglich:}$$

$$\delta k = \frac{s}{\eta R \pi} (\nu - \frac{1}{3} \sin 2\nu).$$

Den Kugelradius a drückt man zweckmässiger durch den leichter messbaren Durchmesser der Sedimentbasis aus, also durch die dem Kugelabschnitt zukommende Sehnenlänge s . Es ist nämlich:

$$a = \frac{s}{2 \sin \nu}.$$

Die Maximaldicke des Sediments ist der Pfeil des Kugelabschnitts:

1) S. Thomson u. Tait, Treatise on natural philosophy. § 478.

$$\Delta = a(1 - \cos \nu) = \frac{s(1 - \cos \nu)}{2 \sin \nu}.$$

Ich habe nun die Steighöhe δh für zwei Neigungswinkel $\nu = 2^\circ$ und $\nu = 4^\circ$ und für drei Durchmesser $s = 20, 50, 100$ km berechnet. Da $\eta = 5,5$, ϵ aber = 1,5 gesetzt werden können, so gibt die Formel:

$$\delta h = \frac{\pi s^2}{4 \pi R} \left(\frac{r}{\sin^2 \nu} - \operatorname{ctg} \nu \right)$$

folgende Werthe:

s	Δ		δh	
	$\nu = 2^\circ$	$\nu = 4^\circ$	$\nu = 2^\circ$	$\nu = 4^\circ$
20 km	174 m	349 m	0,032 m	0,063 m
50	436	873	0,198	0,396
100	872	1746	0,792	1,585

Man sieht hieraus, dass selbst ein ziemlich bedeutendes Delta für sich allein nur geringe Niveauerhebungen am Strande veranlasst, immerhin aber der Fortbau des Landes durch solche etwas verlangsamt wird.

Ganz andere Resultate erhält man, wenn man die Wirkung ausgedehnterer Sedimentbildungen untersucht, wie sie auf dem Boden grosser Meeresbecken entstehen. Zwar ist man im allgemeinen nur äusserst unvollkommen unterrichtet, wie sich in den grossen Weltmeeren unter dem Einflusse der Strömungen die Absätze nach Fläche und Dicke verteilen; doch gibt es ein Gebiet, das man wegen seiner Geschlossenheit und wegen der sichtlichen Zunahme seiner Ausfüllung mit einiger Annäherung an die wirklichen Verhältnisse als Rechnungsbeispiel verwerten kann. Es ist das Nordpolarbecken. Die Nordküsten von Asia-Europa und Amerika umgrenzen dasselbe ungefähr im Parallelkreise von 70° nördlicher Breite, und wenn man von den Inselgruppen, einschliesslich Grönlands, der Einfachheit halber absieht, so hat man es mit einem Meeresbecken zu thun, das eine Kugelcalotte von 20° Bogenhalbmesser einnimmt und nur durch verhältnissmässig schmale Arme mit den übrigen Meeren zusammenhängt. Die Meeresströme, die

langs den Ost- und Westküsten von Grönland arctische Gewässer in den atlantischen Ocean führen, sind so schmal, dass sie wie die Abflüsse aus einem Seebecken betrachtet werden können, die bekanntlich von Sedimenten sehr frei sind, weil diese sich in dem ruhenden Wasser des Beckens zuvor schon abgesetzt haben. Daraus folgt, dass die kolossalen Mengen von festen Stoffen, die dem Polarbecken durch die nordasiatischen und nordamerikanischen Riesenströme zugeführt werden, diesem Becken fast unverkürzt enthalten bleiben. Die Landverfrachtung durch Eisberge und Eisfelder ist ihrem Betrage nach sicherlich unbedeutend gegen die zugeführten Massen und dürfte fast schon durch die Sedimentführung der grossen nordatlantischen Meeresströmung ausgeglichen werden.

In der That haben denn auch die bisherigen Lothungen im Polarbecken bis in beträchtliche Entfernnungen von den Küsten die Existenz von Flachmeeren ergeben, die nur zwischen Spitzbergen und Grönland entschieden unterbrochen sind. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Flachmeere, welche ringförmig das ganze Gebiet umziehen, und deren Ausdehnung in das Innere durchaus nicht unwahrscheinlich ist, die Folge davon sind, dass die erwähnten Ströme die Hauptmasse ihrer Sedimente zunächst vor der Mündungsgegend und an den benachbarten Küsten fallen lassen und so das Becken in concentrischen Ringen zufüllen streben. Allein auch in die Centralgegenden des Beckens wird das feinere Material zweifellos vordringen und dort Absätze verursachen.

Alle Niederschläge fester Schichten aus dem Wasser bringen eine Potentialvermehrung hervor. Auch abgesehen von der rein geometrischen Verdrängung gleicher Wasservolumina bewirken sie, dass der Seespiegel sich hebt und die Gestadeländer des Beckens allmählich überfluthet. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, das Potential einer Kugelkappe mit gleichförmiger Dichte ρ und Höhe H bedeckenden Masse auf einen äussern Kugelflächenpunkt und einen Randpunkt zu bestimmen und daraus auch das Potential eines zonenförmigen Sedimentes abzuleiten.

Die Calotte sei durch einen um den Bogen $PC = PD = p$ vom Pol entfernten Kreis begrenzt. Der angezogene Punkt A sei um den Bogen $AP = q$ vom Pol entfernt. Der grosse Kreisbogen AM zu einem in M liegenden Volumenelement sei $= w$ und der Winkel zwischen den grössten Kreisebenen AM und AP , MAP sei $= \varphi$, dann ist die Entfernung

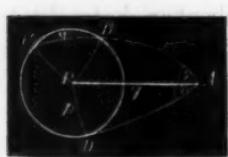


Fig. 2.

zwischen A und $M = 2R \sin \frac{w}{2}$, wenn R der Kugelhalbmesser ist. Das Potential wird demnach:

$$V = \int_{-\varphi_1}^{+\varphi_1} \int_{w_1}^{w_2} \frac{s H R^2 \sin w dw d\varphi}{2 R \sin \frac{w}{2}}.$$

Die Grenzwerte von w sind $w_1 = AB$ und $w_2 = AC$. — Die Integration nach w lässt sich ausführen und ergibt:

$$V = 2R \epsilon H \int_{-\varphi_1}^{+\varphi_1} \left(\sin \frac{w_2}{2} - \sin \frac{w_1}{2} \right) d\varphi.$$

Wenn man jetzt w_1 und w_2 durch die beiden Wurzeln der Gleichung:

$$\cos p = \cos w \cos q - \sin w \sin q \cos \varphi$$

ausdrückt, so ergeben sich äusserst verwickelte Ausdrücke, sodass die exacte Durchführung der Rechnung (man kommt auf elliptische Integrale aller drei Gattungen) die Mühe nicht verlohnt. Für den Fall aber, das der Punkt A im Rande liegt, werden die Integrationsgrenzen $\pm \frac{\pi}{2}$, ferner $q = p$ und $w_1 = 0$, endlich:

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2} w_2 = \operatorname{tg} p \cos \varphi.$$

Hiernach wird:

$$V = 2R \epsilon H \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin p \cos q dq}{\sqrt{1 - \sin^2 p \sin^2 q}} = 2R \epsilon H \int_{-\sin p}^{\sin p} \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} = 4R \epsilon H p.$$

Wenn die Calotte nur einen kleinen Theil der Kugeloberfläche bildet, so nähert sich das Problem, ihr Potential auf einen vom Rand nicht sehr weit entfernten Punkt der Kugeloberfläche zu bestimmen, dem einfacheren Problem, das

jenige einer mit derselben Dichte und Dicke gleichförmig belegten Kreisfläche auf einen Punkt ihrer Ebene zu bestimmen. Bezeichnet man mit E die Entfernung dieses Punktes vom Mittelpunkt der Scheibe, mit r den Abstand eines Flächenelements der Scheibe von demselben Punkt, mit φ den Winkel zwischen beiden Linien, so ist das Potential der Kreisscheibe, deren Radius = a sei, auf jenen Punkt:

$$V = \epsilon H \iint_0^{2\pi} \frac{r dr d\varphi}{\sqrt{E^2 + r^2 - 2Er \cos \varphi}}.$$

Das Integral nach r gibt allgemein ausgeführt:

$$\sqrt{E^2 + r^2 - 2Er \cos \varphi} + E \cos \varphi \log (\sqrt{E^2 + r^2 - 2Er \cos \varphi} - E \cos \varphi + r).$$

Für die untere Grenze $r = 0$ hat man also die beiden Integrale auszuführen:

$$\int_0^{2\pi} E d\varphi = 2\pi E,$$

und: $E \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi \log E (1 - \cos \varphi)$

$$= E \log 2E \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi + 2E \int_0^{2\pi} \cos \varphi \lg \sin \frac{\varphi}{2} d\varphi.$$

Der erste Term verschwindet bei Einsetzung der Grenzen; der zweite gibt durch partielle Integration:

$$2E \left[\sin \varphi \log \sin \frac{\varphi}{2} \right]_0^{2\pi} - 2E \int_0^{2\pi} \sin \varphi \frac{\cos \frac{\varphi}{2}}{\sin \frac{\varphi}{2}} d\frac{\varphi}{2}.$$

Das erste Glied verschwindet bei Einsetzung der Grenzen, das zweite wird:

$$= -4E \int_0^\pi \cos^2 \psi d\psi = -2\pi E,$$

hebt sich also gegen den Werth des ersten Integrals weg. Man hat demnach nur den von der obern Grenze $r = a$ herführenden Theil weiter zu behandeln. Dieser liefert:

$$V = \varepsilon H \int_0^{2\pi} d\varphi \sqrt{E^2 + a^2 - 2Ea \cos \varphi} \\ + \varepsilon H E \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi \log (\sqrt{E^2 + a^2 - 2Ea \cos \varphi} - E \cos \varphi + a).$$

Verwandelt man das zweite Integral durch partielle Integration, wobei das erste Glied zwischen den Grenzen genommen wegfällt, so erhält man, wenn noch die Wurzelgrösse zur Abkürzung = W gesetzt wird, für dieses Integral:

$$J = \int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi \log (W - E \cos \varphi + a) = -E \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2 \varphi d\varphi}{W - E \cos \varphi + a} \left(\frac{a}{W} + 1 \right).$$

Multiplicirt man Zähler und Nenner mit $W + E \cos \varphi - a$ und bemerkt, dass:

$$W^2 - (E \cos \varphi - a)^2 = E^2 \sin^2 \varphi,$$

so zerfällt das Integral in folgende:

$$J = \frac{a^2}{E} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{W} - a \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{W} - \frac{1}{E} \int_0^{2\pi} W d\varphi;$$

folglich wird:

$$V = \varepsilon Ha^2 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{W} - \varepsilon HaE \int_0^{2\pi} \frac{\cos \varphi d\varphi}{W} \\ = \frac{\varepsilon H}{2} \int_0^{2\pi} W d\varphi - \frac{\varepsilon H (E^2 - a^2)}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{W}.$$

Durch die Substitutionen:

$$\frac{\varphi}{2} = \frac{\pi}{2} - \psi, \quad \frac{4aE}{(E+a)^2} = z^2,$$

kommen diese elliptischen Integrale auf die Normalform:

$$V = 2\varepsilon H(E+a) \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\psi \sqrt{1-z^2 \sin^2 \psi} - 2\varepsilon H(E-a) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1-z^2 \sin^2 \psi}}.$$

Wenn der angezogene Punkt in der Peripherie liegt, also $E = a$ ist, so wird:

$$V_a = 4\varepsilon Ha,$$

d. h. eine Kreisscheibe hat auf einen Randpunkt dasselbe Potential wie eine gleichbelegte Calottenfläche, deren Bogenhalbmesser Rp gleich dem Radius a der Kreisscheibe ist.

Auf einen äussern Punkt der Kugelfläche wird nun diese Calotte im allgemeinen nicht dasselbe Potential haben wie die Kreisscheibe, wenn auch die Bogenentfernung des erstern von ihrem Pol = E ist. Wenn aber die Calotte nur einen kleinen Theil der Kugel bildet, und der Polabstand des Punktes auch nicht gross ist, so wird man wenigstens annähernd den obigen Werth von V auch für das Potential der Calotte auf einen Punkt in der Bogenentfernung $Rp = E$ anwenden dürfen. Um dann das Potential V_z einer Zone vom innern Bogenradius a und dem äussern E auf einen Punkt des äussern Randes zu bestimmen, hat man nur die Differenz zwischen dem Potential der Calotte vom Radius $Rp = E$ und demjenigen V der Calotte vom Radius $Rq = a$ auf den Punkt in der Entfernung E zu bilden.

Wenn man mit K und E die ganzen elliptischen Integrale erster und zweiter Gattung bezeichnet, so erhält man demgemäß:

$$V_z = 4\epsilon HRp - V = 2\epsilon HR \{ 2p - (p+q)E + (p-q)K \}.$$

Die entsprechenden Niveauveränderungen des Oceans am Rande des Sediments, also an der Küste, ergeben sich dann, indem man in der für δh aufgestellten Formel $\delta\Omega = V_z$ setzt, wobei vorläufig angenommen ist, dass das abgelagerte Material soweit aus dem Innern der Continente entnommen sei, dass man von der hierdurch bedingten Potentialabnahme an der Küste abstrahiren kann. Es wird dann:

$$\delta h = \frac{V_z}{\frac{3}{2}R\pi\eta}.$$

Wenn das Sediment die ganze Calottenfläche gleichmässig bedeckte, so würde:

$$\delta h = \frac{\frac{3}{2}\epsilon H}{\eta} \cdot \frac{p}{\pi}$$

werden. Setzt man also $p = 20^\circ = \frac{\pi}{9}$, was den Dimensionen des Nordpolarbeckens ungefähr entsprechen würde, so wird mit den oben schon benutzten Werthen von ϵ und η :

$$V = 2 \varepsilon HR \cdot 0,6982; \quad \delta h = \frac{H}{11} = 0,0909 H.$$

Das Ansteigen des Meeres an der Küste ist also sehr bedeutend. Ein den ganzen Boden des Polarbeckens bedeckendes Sediment von nur 11 m Dicke bewirkt ein Steigen der See um 1 m. Die Annahme einer Ablagerung von 550 m Dicke, die an sich durchaus nichts Unwahrscheinliches hat, würde eine Spiegelschwankung um 50 m hervorbringen, wodurch beträchtliche Strecken der flachen Küstenländer unter Wasser gesetzt würden.

Ich habe ferner V_z für Zonen von 10° , 5° und 2° Breite berechnet, d. h. q nacheinander die Werthe:

$$\frac{\pi}{18}, \frac{\pi}{36}, \frac{\pi}{90}$$

gegeben, und dabei folgende Werthe von V_z und δh erhalten:

$$V_{10} = 2 \varepsilon HR \cdot 0,5538 \quad V_5 = 2 \varepsilon HR \cdot 0,3624 \quad V_2 = 2 \varepsilon HR \cdot 0,1846 \\ \delta h_{10} = 0,0721 H \quad \delta h_5 = 0,0472 H \quad \delta h_2 = 0,0240 H.$$

Man sieht daraus, dass z. B. eine Strandbildung von $2^\circ = 30$ deutschen Meilen Breite und 100 m Dicke eine Erhöhung des Meeresspiegels an der Küste um 2,4 m veranlassen würde. Soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, gehen aber die Flachmeere an der Nordküste von Asia-Europa, deren Seichtigkeit man den Ablagerungen der grossen Ströme zuschreiben muss, viel weiter als bis auf 30 Meilen von der Küste hinaus, und auch die angenommene Dicke von 100 m ist eine sehr geringe. Setzt man die Breite $= 5^\circ$ oder 75 Ml., die Dicke $= 200$ m so erhält man schon $\delta h = 9,4$ m. Es können also im Lauf der Jahrtausende leicht Spiegeländerungen eingetreten sein, welche die Grenzen der Flachküsten erheblich umgestalten mussten.

Ueber der Mitte der Ablagerungsgebiete ist die Niveauveränderung beträchtlich grösser als am Rande, für den sie oben berechnet wurde, — über dem Centrum einer unendlich grossen Kreisscheibe ist das Potential doppelt so gross wie am Rande — sodass also an Inseln im Innern des Beckens alle Niveauschwankungen stärker auftreten müssen.

Die Annahme, dass das abgelagerte Material aus unendlich grosser Entfernung herbeigeführt worden sei, hat einen

Fehler im Gefolge, der die Spiegelsteigung an der Küste zu gross erscheinen lässt. Je näher der Ursprungsort des erodirten Materials liegt, um so beträchtlicher ist dieser Fehler. Auch über die hierdurch nothwendig werdende Änderung kann man leicht eine Schätzungsrechnung anstellen. Es möge die einfache Annahme zugrundegelegt werden, dass das gesamte Sediment einer zwischen den geographischen Breiten ϑ' und ϑ'' enthaltenen Zone von der Erosion eines auf dem Parallelkreis ϑ die ganze Erde umziehenden Kettengebirges herrühre, dessen Breite man als verschwindend klein gegen seinen Abstand von der unter der Breite ϑ' liegenden Küste des Ablagerungsgebietes betrachten kann. Bezeichnet man mit λ die auf der Längeneinheit einer gleichförmig belegten Kreislinie enthaltenen Masse, so ist das Potential dieser ganzen Masselinie auf einen im Abstand c von ihrer Ebene und in der Entfernung ϱ von der Axe gelegenen Punkt, falls r der Kreisradius ist:

$$V' = \int_0^{2\pi} \frac{\lambda r d\varphi}{\sqrt{r^2 + \varrho^2 + c^2 - 2r\varrho \cos \varphi}}.$$

Setzt man: $\varphi = \pi - 2\psi$ $x = \frac{2\sqrt{r\varrho}}{\sqrt{(r+\varrho)^2 + c^2}}$.

so wird:

$$V' = \frac{4\lambda r}{\sqrt{(r+\varrho)^2 + c^2}} K,$$

wo K den Werth des ganzen elliptischen Integrals erster Gattung für den Modul x bedeutet.

Um dies auf den Fall der Erde anzuwenden, hat man zu setzen:

$$r = R \cos \vartheta \quad \varrho = R \cos \vartheta' \quad c = R \sin \vartheta' - R \sin \vartheta.$$

Man erhält dann:

$$\sqrt{(r+\varrho)^2 + c^2} = 2R \cos \frac{\vartheta + \vartheta'}{2} \quad x = \frac{\sqrt{c \cos \vartheta \cos \vartheta'}}{\cos \frac{\vartheta + \vartheta'}{2}}.$$

Die Belegungsdichte λ ist so zu bestimmen, dass die ganze auf dem Parallelkreise lagernde Masse gleich derjenigen der Sedimentzone wird. Dies gibt die Gleichung:

$$2R \cos \vartheta \cdot \pi \lambda = 2R\pi \varepsilon H(R \sin \vartheta'' - R \sin \vartheta'),$$

woraus: $\lambda = \varepsilon HR (\sin \vartheta'' - \sin \vartheta')$

und: $V' = 2\varepsilon HR \frac{\sin \vartheta'' - \sin \vartheta'}{\cos \frac{\vartheta + \vartheta'}{2}} \cdot K.$

Den Factor $2\varepsilon HR$ haben auch die oben berechneten Werthe der V_s ; durch die Berechnung des zweiten Factors werden also die Potentiale V_s und V' direct vergleichbar. Ich habe denselben deshalb für die oben schon benutzten Zonen und drei verschiedene Lagen des erodirten Kettengebirges, nämlich für $\vartheta = 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ$ nördl. Br. berechnet. ϑ' ist wie bisher $= 70^\circ$; ϑ'' nacheinander $= 90^\circ$ (volle Cälotte), $80^\circ, 75^\circ, 72^\circ$. Folgende Zahlen haben sich ergeben:

	$\vartheta'' = 90^\circ$	80°	75°	72°
$\frac{V'}{2\varepsilon HR}$	40° 0,2363	0,1768	0,1027	0,04469
	50° 0,3002	0,2245	0,1304	0,05674
	60° 0,4264	0,3189	0,1853	0,08061

Die hieraus sich ergebenden Steighöhen an der Küste für je 100 m Sedimentdicke sind unter Hinzufügung des idealen Falles unendlicher Entfernung des Abschwemmungsgebietes in folgender Tabelle enthalten:

	$\vartheta'' = 90^\circ$	80°	75°	72°
$100 \frac{\delta h}{H}$	∞ 9,09 m	7,21 m	4,72 m	2,40 m
	40° 6,01	4,91	3,38	1,82
	50° 5,18	4,29	3,02	1,66
	60° 3,54	3,06	2,30	1,35

Eine Sedimentzone von 5° Breite und 500 m Dicke, wozu das Material dem 50sten Breitengrade entnommen ist, würde also z. B. eine Niveauerhöhung von 15,1 m an der Eismeerküste hervorbringen.

Allgemein lässt sich das Resultat aussprechen, dass durch Versetzung von Massen aus dem Innern der Continente nach den Rändern das Potential an diesen wächst, also der Meeresspiegel steigt, und zwar um so bedeutender, je weiter im Innern der Ursprung der Sedimente liegt. Die Poten-

tialänderung nähert sich dem Werthe Null, wenn das Material dicht an der Küste entnommen wird. Dies lehrt am besten der Anblick nebenstehender schematischer Figur. Ist MNM' der Meeresspiegel, $GBCL$ die ursprüngliche Configuration des festen Landes, so wird eine Erosion der in dem Dreieck DCN enthaltenen Masse und Absetzung derselben in dem congruenten Raume ABN das Potential in N nicht ändern, weil das Potential des Dreiecks auf seine Ecke N in jeder Lage dasselbe ist. Da dieser letztere Fall der Erosion in der Natur aber nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt, so wird im allgemeinen vor einer an Mündungen grosser Flüsse reichen Küste ein Flachmeer nicht nur durch die Anhäufung der Sedimente, sondern auch durch gleichzeitig fortschreitendes Ansteigen des Seespiegels und Ueberschwemmung des Küstensaums gebildet werden.



Fig. 3.

Verschiedene Continentalküstenstrecken verhalten sich bezüglich der Sedimentablagerung längs dem Strande ausserordentlich verschieden. Wo grosse Ströme einmünden, wird die Bildung von Ablagerungen begünstigt; wo die Küste von starken Meeresströmungen bestrichen wird, kann der feinste Schlick sich nicht absetzen, sondern er wird fortgeführt und fällt erst dort nieder, wo die Geschwindigkeit der Strömung hinlänglich abgenommen hat. Demnach werden auch verschiedene Küstenstrecken in verschiedenem Grade von den besprochenen Spiegelschwankungen betroffen. — Lange Ströme führen dem Ocean überhaupt nur feines Material zu; das gröbere bleibt, nach seiner Feinheit sortirt, im Mittel- und Oberlaufe zurück. Alles durch Wasser aus seiner ursprünglichen Lagerung gelöste Material wird aber, als Ganzes aufgefasst, so versetzt, dass sein Schwerpunkt der Mündung des Stromsystems genähert wird, folglich sein Potential auf benachbarte Küstenpunkte wächst. In vielen Fällen dürfte diese das Potential vermehrende Massenversetzung, die schwer in Rechnung zu ziehen ist, genügen, um den Einfluss des von der Abschwemmung herrührenden negativen Summanden V' in der vorigen Rechnung zu annuliren.

Aber nicht nur die durch das Wasser bedingten Massenversetzungen wirken auf den Stand des Meeresspiegels, sondern alle überhaupt eintretenden Verschiebungen, vor allem also die **Hebungen und Senkungen einzelner Theile oder Schollen der Erdrinde**. Jeder höher steigende Continent nimmt den ihn umgebenden Meeresrand ein Stück weit mit empor, jeder sinkende drückt ihn mit hinab. Eine Senkung des Meeresbodens ist desgleichen stets von einer Senkung des Seespiegels darüber begleitet, auch abgesehen von denjenigen Aenderungen, die durch den geänderten Rauminhalt des Beckens bedingt sind. Es ist kürzlich von W. Reiss darauf hingedeutet worden¹⁾), dass bei der Frage über das Heben oder Sinken eines Gebirges die Höhe der an benachbarten Küsten beobachteten alten Strandlinien aus eben diesem Grunde nicht ohne weiteres als das Maass der stattgehabten Hebung oder Senkung betrachtet werden können. Es ist nicht ohne Interesse zu berechnen, um wieviel der Seespiegel einem sich hebenden Continente nachfolgt. Um eine solche Rechnung anstellen zu können, werde ich sowohl bezüglich der Gestalt des Continents, wie auch bezüglich der Art und Umgrenzung der **Hebung einfache geometrische Voraussetzungen machen**. Das von Reiss in seinem citirten Vortrage behandelte Gebiet eignet sich besonders gut dazu, wenn man es erweitert als den ganzen amerikanischen Continent auffasst. Ich will für diesen die einfache Massenvertheilung substituirt denken, die schon Bruns in seiner eingangs erwähnten Abhandlung (p. 23) angenommen hat, nämlich ein mit Masse von der Dichte 2,5 gleichmässig 300 m hoch bedecktes Kugelzweieck, welches zwischen den Meridianen 30° und 75° westl. L. von Ferro enthalten und bis zu den Meridianen 0° und 180° von gleichförmig 3000 m tiefen Oceanen umgeben ist. Auf der östlichen Halbkugel sollen die Massen als gleichförmig vertheilt vorausgesetzt werden. Wie Bruns an dem angegebenen Orte gezeigt hat, erhält man das Potential für den Aequatorpunkt der Westküste (w. L. = 75°) des idealen Continents durch die Formel:

1) W. Reiss, Verhandl. d. Ges. f. Erdkunde zu Berlin, 7, p. 52. 1880.

$$V_{75} = 2R\pi \{ [L(105^\circ) + L(75^\circ) - L(45^\circ)] k_1 H_1 + L(45^\circ) k_2 H_2 \} \\ = 2R\pi (k_1 H_1 p + k_2 H_2 q),$$

worin $L(l)$ der Werth eines dort definirten bestimmten Integrals mit dem Argument l ist; k_2 ist die mittlere Dichte des Continents = 2,5 und $k_1 = 1 - k_2 = -1,5$; $H_1 = 3000$ m, $H_2 = 300$ m. Berechnet man mittelst der von Bruns mittheilten Tafel die Coëfficienten p und q , so erhält man
 $p = 0,9180$; $q = 0,4901$.

Die Differenz zwischen dem Radiusvector des Geoids (d. h. der durch die Continentalanziehung beeinflussten Meeresoberfläche) und dem des regelmässigen Sphäroids wird:

$$h = \frac{V_{75}}{\frac{4}{3}\pi\eta R} = \frac{3}{2}\frac{k_1}{\eta}H_1 p + \frac{3}{2}\frac{k_2}{\eta}H_2 q$$

worin η die von Bruns zu 5,55 angenommene mittlere Dichte der Erde ist. Mit den obigen Zahlen wird:

$$h = -1116 + 99,4 = -1017 \text{ m.}$$

Würde nun der 300 m hoch angenommene Continent sich um 10 m heben oder senken, ohne dass im übrigen die Gestalt von Land- und Meeresboden sich änderte, so würde der zweite Summand um $\pm \frac{1}{10}$ variiren, also um $\pm 3,3$ m; man würde also für den Stand des Meeresspiegels die Zahlen 1013 und 1020 erhalten. Auf jede 10 m Hebung oder Senkung des Continents würde der Meeresspiegel um 3,3 m, also gerade um ein Drittel dieser Bewegung folgen. Die am Strand beobachtete Differenz wäre also nur 6,7 m, und ein alter Seestrand von 200 m Höhe über dem gegenwärtigen wäre ein Zeichen einer Hebung des Continents um 300 m. — Für Punkte, die beiderseits des Aequators in höheren Breiten gelegen sind, wäre der Bruchtheil kleiner als ein Drittel. — Wenn nicht der ganze Continent, sondern z. B. nur der Küstenstreifen von 65° bis 75° w. L. um 10 m steigt oder sinkt, so ist die dadurch entstehende Spiegelschwankung nur $= \pm 1,27$ m, die beobachtbare Schwankung also $= 8,7$ m.

Man hat in dem zuvor Entwickelten eine der mannigfachen Ursachen kennen und ihrem möglichen Betrage nach schätzen gelernt, welche die Verschiedenheiten in den säkularen Hebungs- und Senkungerscheinungen bedingen und

deren richtige Erklärung so sehr erschweren. Die gefundenen Zahlen zeigen deutlich genug, dass die primären Ursachen der grossen Arealveränderungen zwischen Meer und Continent wo anders gesucht werden müssen, und meine Untersuchungen greifen um nichts der Lösung der Frage vor, ob die Existenz hoch über dem Meere gelegener Strandlinien mehr der durch innere Spannungen in der Erdrinde erzeugten Hebung eines Theiles derselben oder mehr dem Zurückzuge des Meeres infolge fortschreitender mechanischer und chemischer Bindung des Wassers in den festen Theilen der Erdrinde zugeschrieben werden muss.

Giessen, den 14. Juli 1880.

XVII. *Zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuchs; von F. Exner.*

(Aus den Wien. Sitzungsber. 81. Mai 1880, ausführlich mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Der Verfasser hat in einer früheren Publication¹⁾ gezeigt, dass die Spannungsdifferenzen, die beim Contact verschiedener Metalle auftreten, sich aus den chemischen Constanten dieser Metalle berechnen lassen, und hat dementsprechend die Ursache dieser Spannungsdifferenzen nicht im Contact, sondern in der chemischen Veränderung der Substanzen suchen zu müssen geglaubt. Da der Volta'sche Versuch für die Contacttheorie bisher noch immer als Basis galt, so sollte in der vorliegenden Abhandlung eine Erklärung desselben vom Standpunkte der chemischen Theorie gegeben werden.

Es wird zunächst durch fünf verschiedene Experimente gezeigt, dass bei der Berührung zweier Metalle keine Potentialdifferenz auftritt; von diesen soll hier nur eins angeführt werden.

Die beiden Quadrantenpaare eines Electrometers waren mit den Polen einer Zamboni'schen Säule, die Nadel aber mit der einen Platte eines, übrigens unelectrischen, Zink-

1) Exner, Wied. Ann. Bd. IX. p. 591. 1880.

Zink-Condensators verbunden. Die Nadel behält so ihre Ruhelage. Verbindet man die zweite Platte des Condensators mit dem Cu-Pol eines Daniell und leitet dessen Zn-Pol zur Erde, so zeigt das Electrometer durch Induction einen Ausschlag = + A an (+ 18,0 mm). Entladet man nun den ganzen Apparat und verbindet das Daniell in umgekehrter Richtung wieder mit dem Condensator, so gibt das Electrometer den Ausschlag = - A an, d. h. die Potentiale, die die Zinkplatte durch Verbindung mit dem Daniell angenommen hat, waren in beiden Fällen der Grösse nach gleich. Nach der Contacttheorie hat man (wenn mit E die Erde, und mit F die Flüssigkeit des Elementes bezeichnet wird) für den ersten Fall:



und $E|Cu + Cu|F+F|Zn = - A$ für den zweiten Fall.

$$(1) \quad \text{Somit ist } E|Zn + E|Cu + Cu|Zn = 0.$$

Ersetzt man den Zn-Zn-Condensator durch einen Cu-Cu-Condensator und macht ganz dieselben Beobachtungen, so erhält man gleichfalls wieder in beiden Fällen identische Ausschläge, und die Beobachtungen liefern analog der Gleichung (1):

$$(2) \quad E|Cu + E|Zn + Zn|Cu = 0.$$

Aus (1) und (2) folgt aber: $Cu|Zn = Zn|Cu$ d. i. $Zn|Cu = 0$.

Nachdem im weitern Verlauf der Abhandlung eine theoretische Ableitung des experimentell bestätigten Satzes gegeben wird, dass die bei der Oxydation eines Metalles erzeugte Potentialdifferenz der Verbrennungswärme desselben proportional ist, wird die Natur des Volta'schen Versuches eingehender behandelt. Es wird gezeigt, dass derselbe ein Phänomen statischer Induction ist. Es zeigt sich nämlich, dass die Ladung eines Zn-Cu-Condensators schon bei Annäherung der Platten aneinander eintritt, also ganz ohne Contact, und zwar lassen sich an einem solchen Condensator alle Erscheinungen eines Inductionsphänomens in auffallender Weise nachweisen. Diese Induction scheint ihre Ursache in den electrischen Oxydschichten zu haben, welche die Metalle bedecken, und die bei verschiedenen Metallen, entspre-

chend den Oxydationswärmen, ein verschiedenes Potential besitzen. Es wird schliesslich gezeigt, dass man diesen Oxydschichten durch Erwärmung ihre Electricität, wenigstens zum Theil nehmen kann.

XVIII. *Die Theorie des galvanischen Elementes;* *von F. Exner.*

(Aus den Wien. Sitzungsber. 82. Juli 1880, auszüglich mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, vorangegangene Untersuchungen des Verfassers zu ergänzen; wenn in letzteren gezeigt wurde, dass an der Contactstelle zweier Metalle keine electromotorische Kraft auftritt so erschien es nothwendig, die Wirkungsweise des galvanischen Elementes vom Standpunkte der chemischen Theorie aus vollständig zu entwickeln. Zunächst wird durch eine Reihe von Versuchen die übliche Ansicht widerlegt, dass an der Berührungsstelle eines Metalles mit einer indifferenten Flüssigkeit eine electromotorische Kraft auftrete.

Ein Condensator, dessen eine Platte aus Zink, die andere aus Wasser besteht, ladet sich bei Schliessung durch einen Platindraht genau so wie ein übrigens gleicher Condensator aus Zink und Platin. Das Gleiche gilt für einen Kupfer-Wasser-Condensator, auch dessen Ladung entspricht genau der eines Cu-Pt-Condensators. Das Wasser spielt also hier lediglich die Rolle eines übrigens indifferenten Leiters (wie Pt), in welchem durch die Annäherung der oxydirten Platte Electricität inducirt wird. Ein Pt-H₂O-Condensator gibt bei directer Schliessung absolut Null, was gleichfalls beweist, dass der Werth Pt|H₂O = 0 ist.

Um die sogenannte Spannungsdifferenz auch zwischen Platin und anderen Flüssigkeiten bestimmen zu können, wurde ein Condensator construirt, dessen eine Platte aus Zink bestand, während die andere durch die betreffende Flüssigkeit gebildet wurde. Die Verbindung beider Platten geschah durch einen Platindraht. Es zeigt sich nun, dass die Ladung

des Condensators absolut die gleiche blieb, mochte die untersuchte Flüssigkeit H_2O , H_2SO_4 aq., $CuSO_4$ aq., $ZnSO_4$ aq., HCl aq., HNO_3 oder Alkohol sein. Es ist also die sogenannte Erregung des Platins durch die genannten Flüssigkeiten gleich Null.

Nachdem es somit festgestellt ist, dass im Schliessungskreise eines galvanischen Elementes an allen jenen Stellen, wo keine chemische Action auftritt, auch die Erzeugung von Electricität mangelt, kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die electricisch thätigen Stellen eben nur jene sind, wo chemische Veränderungen vor sich gehen. Von diesem Gesichtspunkte aus besteht demnach ein Element in seiner einfachsten Form aus nur zwei Substanzen, z. B. Zink in Wasser; ersteres bildet den negativen, letzteres den positiven Pol. Alles, was weiter hinzugefügt wird, hat nur einen praktischen Zweck.

Die Erscheinung der freien Spannung an den Polen eines geöffneten Elementes wurde bisher ganz unrichtig aufgefasst; diese freien Spannungen brauchen an beiden Polen (des isolirten Elementes) keineswegs gleich gross zu sein; ihr Verhältniss zu einander hängt von den Capacitäten beider Pole ab. Bezeichnen wir die constante Potentialdifferenz beider Pole mit S , die Capacität des positiven Poles mit C , die des negativen mit c , so ist die freie Spannung am:

$$\text{negativen Pol} = - S \frac{C}{C+c}$$

$$\text{positiven Pol} = + S \frac{c}{C+c}.$$

Nur für den Fall, dass die Capacitäten beider Pole einander gleich sind, sind dies auch die freien Spannungen.

Durch eine Reihe von Versuchen wird gezeigt, dass die Consequenzen der Rechnung bezüglich der freien Spannungen mit der Erfahrung übereinstimmen.

Es wird schliesslich der Gang des Potentials in offenen und geschlossenen Elementen untersucht. Es zeigt sich, dass in der That nur an jenen Stellen eine Unstetigkeit stattfindet, wo eine chemische Action eintritt, im Smee'schen Elemente z. B. an der Grenze von Zn und H_2SO_4 , nicht

aber beim Uebergang von H_2SO_4 in Pt und ebensowenig natürlich an der Grenze von Pt und Zn. In den Elementen mit zwei Flüssigkeiten haben wir zwei solche Unstetigkeitsstellen: im Daniell die Grenze Zn— H_2SO_4 und ferner die Grenze H_2SO_4 —CuSO₄. An jeder dieser Stellen tritt eine plötzliche Aenderung des Potentials ein. An der ersten Stelle wird Zn oxydiert unter Reduction von H₂, an der zweiten wird H₂ oxydiert unter Reduction von Cu. Den Wärmewerthen dieser Processe entsprechen vollkommen die beobachteten Potentialänderungen.

Es besteht somit das Daniell eigentlich aus zwei hintereinander geschalteten Elementen: einem Elemente Zn| H_2SO_4 (d. i. = ein Smee) und dem Elemente H₂|CuSO₄, sodass man hat $D = S + H_2 | CuSO_4$, wenn man mit D ein Daniell und mit S ein Smee bezeichnet. Gleicherweise findet man für das Grove'sche Element $G = S + H_2 | HNO_3$.

Auch in den geschlossenen Elementen zeigt sich das Potentialgefälle in vollständiger Uebereinstimmung, mit den Consequenzen der chemischen Theorie. Dasselbe gilt auch von den ausgeführten Untersuchungen an Stromkreisen, die polarisirbare oder nicht polarisirbare Voltameter enthielten

XIX. Bemerkung über die durch Strömungen einer ungleichmässig erwärmtten Flüssigkeit fortgeführten Wärmemengen; von A. Oberbeck.

Nachdem ich vor kurzem die allgemeinen Gleichungen, welche die Flüssigkeitsbewegungen infolge von Temperaturdifferenzen ausdrücken, besprochen und Anwendungen davon auf zwei besondere Fälle mitgetheilt habe¹⁾, wurde meine Aufmerksamkeit durch die in diesen Annalen²⁾ geführte Discussion zwischen den Herren Weber und Winkelmann auf einen dritten Fall gelenkt, auf welchen jene Entwicklungen anwendbar sind.

Es handelt sich in der angeführten Discussion um die

1) Oberbeck, Wied. Ann. 7. p. 271—292. 1879 und 11. p. 489—495. 1880.

2) Weber und Winkelmann, Wied. Ann. 10. p. 474—480, 668 bis 676. 1880; 11. p. 347—352. 1880.

Deutung früherer Versuche von Winkelmann zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens von Flüssigkeiten. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei Metallcylindern von ungleicher Temperatur und sehr kleiner Entfernung der Grenzflächen. Der innere, wärmere Cylinder kühlt sich langsam ab, während der äussere Cylinder auf konstanter Temperatur erhalten wird. Hierbei müssen in der Flüssigkeit Strömungen entstehen, deren Geschwindigkeiten aber — bei Voraussetzung des Haftens an den festen Grenzflächen — klein sind, um so kleiner, je enger der von der Flüssigkeit erfüllte Raum ist. Trotzdem wird infolge dessen der einfache Vorgang der Wärmeleitung modifiziert und Wärme durch Strömungen übertragen. Es entsteht die Frage, von welchen Constanten bei verschiedenen Flüssigkeiten unter sonst gleichen Umständen diese Wärmemengen abhängen. In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich diese Frage beantwortet. Die dort gegebenen Entwickelungen¹⁾ beziehen sich zwar zunächst auf verdünnte Gase und anders gestaltete Grenzflächen, können aber in ihren Grundzügen unbedenklich auf den vorliegenden Fall übertragen werden, da hier die Hauptvoraussetzung — kleine Geschwindigkeit der Flüssigkeit und infolge dessen nur kleine Verrückungen der Flächen gleicher Temperatur — unzweifelhaft erfüllt ist. Ich habe dort gefunden, dass diejenigen Wärmemengen, welche zu den durch Leitung im gewöhnlichen Sinne fortgepflanzten hinzukommen, wenn Strömungen stattfinden, proportional sind mit dem Ausdruck:

$$\frac{\alpha^2 \cdot \varrho_0^4 \cdot c^2 \cdot G^2}{\lambda \cdot \mu^2}.$$

Hier bedeuten:

α den Ausdehnungscoefficienten (für kleine Temperaturdifferenzen), ϱ_0 die Dichtigkeit, c die specifische Wärme, μ den Reibungscoefficienten, λ das Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeit. G ist die Constante der Schwere.

Ich kann daher Hrn. Weber nur beipflichten, wenn er sagt: „Die Wärmemenge, welche bei Flüssigkeitsströmungen

1) I. e. p. 290—291.

2) Weber, Wied. Ann. **10**. p. 350. 1880.

in engbegrenzten Räumen durch die strömenden Flüssigkeitsmassen fortgeführt wird, hängt nicht allein von der Grösse der innern Reibung, sondern von einer Reihe verschiedener Eigenschaften der Flüssigkeit ab, nämlich von dem thermischen Ausdehnungscoefficienten, von der Dichte, von der specifischen Wärme der Volumeneinheit und von der Grösse der innern Reibung.“

Meine frühere Formel gibt diese Abhängigkeit an, zeigt, dass auch das Wärmeleitungsvermögen selbst eine Rolle dabei spielt, und würde gestatten, relative Zahlenwerthe für die einzelnen Flüssigkeiten zu berechnen. Indem ich hierauf verzichte, da mir die weiteren Ausführungen des Hrn. Weber durchaus genügend erscheinen, die Streitfrage zu entscheiden, möchte ich nur noch einen Umstand mit Hülfe meiner Formel aufklären.

Hr. Winkelmann hat seine Untersuchung nach dem Vorgange von Stefan angestellt, welcher mit einem ganz ähnlichen Apparat von nahezu denselben Dimensionen die Wärmeleitung der Gase untersucht und dabei einen Einfluss von Strömungen nicht beobachtet hat. Man kann leicht den oben angegebenen Ausdruck für ein Gas und eine Flüssigkeit berechnen. Ich habe diese Rechnung für atmosphärische Luft und für Alkohol ausgeführt. Mit Unterdrückung des gemeinsamen Factors G^2 setzte ich:

	Luft	Alkohol		Luft	Alkohol
α	0,003 67	0,001 04	μ	0,000 18	0,018
q	0,001 293	0,795	λ	0,000 05	0,000 487
c	0,169	0,566			

Die Leitungsfähigkeit des Alkohols habe ich aus der von Weber gegebenen Zahl 0,0292 durch Division mit 60 erhalten, da bei jener Zahl die Minute zur Zeiteinheit gewählt wurde, während die übrigen Grössen sich auf Secunden beziehen.

Man erhält für:

$$\text{Alkohol: } 0,8772, \quad \text{Luft: } 0,664 \cdot 10^{-6}.$$

Um den Einfluss dieser Wärmemengen auf die in Frage stehenden Versuche zu beurtheilen, hat man ihr Verhältniss zu denjenigen Wärmemengen zu ermitteln, welche durch

Leitung im engern Sinne übergehen. Letztere sind proportional dem Leitungsvermögen λ . Bezeichnet man dieselben mit: λa , die ersteren mit $k \cdot b$, wo k die oben berechneten Zahlen, a und b dagegen Factoren repräsentiren, die von den Apparaten und den Temperaturdifferenzen abhängen, wobei jedenfalls b sehr klein im Vergleich zu a ist, so ist das Verhältniss: $\frac{kb}{\lambda a}$.

Dasselbe ist für: Alkohol: $1801 \frac{b}{a}$, Luft: $0,0136 \frac{b}{a}$.

Es kann daher bei einem kleinen Werthe des Bruches $\frac{b}{a}$ der Einfluss der Strömungen für Gase verschwindend klein sein, ohne dass dies bei tropfbaren Flüssigkeiten unter sonst gleichen Umständen der Fall ist.

Halle a. S., den 2. November 1880.

*XX. Bemerkungen in Betreff der Arbeit des
Hrn. W. Siemens: Ueber die Abhängigkeit der
electrischen Leistungsfähigkeit der Kohle von der
Temperatur; von J. Borgmann,*

Privatdocent an der Universität zu St. Petersburg.

Im 8. Heft der Annalen von diesem Jahre hat Herr W. Siemens unter obigem Titel eine Arbeit veröffentlicht, in welcher er das, zuerst von H. Matthiessen, bemerkte Factum der Verringерung des electrischen Widerstandes der Kohle bei Erhöhung der Temperatur bestätigt, die von Herrn Beetz gegebene Erklärung dieser Erscheinung aber verwirft, indem er die Kohle als dem Tellur und Selen analog betrachtet. Zu genau denselben Resultaten gelangte ich in meiner Arbeit: „Ueber den galvanischen Widerstand der Kohle bei verschiedenen Temperaturen“¹⁾, über welche in den „Beiblättern“²⁾ ein kurzer, von Herrn W. Siemens wohl übersehener Bericht, erschienen war. Es werden von mir untersucht mehrere Stäbe von Coaks, welcher bei

1) Borgmann, Journ. d. russ. phys. Ges. 9. p. 163. 1877.

2) Beiblätter 3. p. 288. 1879.

der electrischen Beleuchtung gebraucht wird, ferner Graphitstäbe, Carré'sche Kohle, Stücke von Anthracit und Stäbe aus Fichtenholzkohle. Die Widerstandsmessung geschah vermittelst der Wheastone'schen Brücke und des Galvanometers von H. G. Wiedemann. Die Enden der Kohlenstäbe wurden in eng umschliessende Kupferhülsen eingefügt, welche überdies durch galvanoplastisch niedergeschlagenes Kupfer an die Kohlen gleichsam angelöhet waren, sodass die Endflächen der Kohlenstäbe und die Seitenflächen nächst dem Rande der erwähnten Hülsen mit einer dicken Kupferschicht bedeckt waren. Nur auf die Holzkohle wurde kein Kupfer galvanoplastisch niedergeschlagen, da hier die Hülsen ungeheim dicht an die Kohlen anlagen und die Zwischenräume überdies durch eingetriebene Kupferplatten ausgefüllt wurden. An die Kupferhülsen waren Kupferstreifen gelöhet, an welchen der Kohlenstab in einem eigens dazu hergerichteten Luftbade hing, welches, wie zahlreiche Versuche zeigten, durch lange Zeit eine ausgezeichnete constante Temperatur behielt. Die dünnen Kupferstreifen federten leicht, sodass die Kohlenstäbe sich frei ausdehnen konnten. Ausser im Luftbade wurden die Stäbe noch direct vermittelst eines langen Brenners in einigen Fällen bis zur Orangegluth erhitzt. In allen Fällen wurde eine bedeutende Verringerung des Widerstandes bei Erhöhung der Temperatur beobachtet, sogar bis zur Orangegluth. Nach der Veränderlichkeit des Widerstandes können die verschiedenen Kohlenarten folgendermassen geordnet werden:

Fichtenholzkohle:

von 23—143° Coëffic. der Widerstandsänderung = -0,00548
 " 23—260° " " " " = -0,00384

Aehnliche Coëfficienten wurden bei anderen Exemplaren erhalten.

Anthracit von Donez (Spec. Gew. = 1,654, Dilatationscoëfficient etwa 0,00006):

von 25—152° Coëffic. der Widerstandsänderung = -0,00390
 " 25—168° " " " " = -0,00340
 " 25—260° " " " " = -0,00265

Graphit (Spec. Gew. = 2,272, Dilatationscoëfficient etwa 0,00002340 [Fizeau]):

von 25 — 193° Coëffic. der Widerstandsänderung =	-0,00088
„ 25 — 250° „ „ „ „ =	-0,00082
„ 25 — 279° „ „ „ „ =	-0,000816

Coaks (zur electrischen Beleuchtung. Spec. Gew. = 1,775, Dilatationscoëfficient etwa 0,00001620 [Fizeau]):

von 26 — 187° Coëffic. der Widerstandsänderung =	-0,000319
„ 26 — 275,5° „ „ „ „ =	-0,000260
„ 26 — 346° „ „ „ „ =	-0,000248

Aehnliche Coëfficienten wurden bei anderen Exemplaren erhalten.

Coaks, welcher bereits zur electrischen Beleuchtung vermittelst einer Siemens'schen Maschine gedient hatte und dabei bis zur Hellrothgluth erhitzt worden war:

von 21 — 140° Coëffic. der Widerstandsänderung =	-0,00033
„ 21 — 239° „ „ „ „ =	-0,00031
„ 20 — 292° „ „ „ „ =	-0,00024.

Bei Orangegluth leitete Coaks um 15% besser, als bei gewöhnlicher Temperatur; Carré'sche Kohle bei Rothgluth um mehr als 10% besser.

Zeichenkohle, bei gewöhnlicher Temperatur fast ein Nichtleiter, leitete bei etwa 200° merkbar besser.

Die starke Widerstandsänderung der Holzkohle machte sie empfindlich gegen die strahlende Wärme. Ich verfertigte eine dünne Kohlenplatte von etwa 1 mm Dicke, befestigte sie auf einer Gypsplatte in einem besondern Kasten, führte sie in einen Zweig der Wheatstone'schen Brücke ein und unterwarf sie dem Einfluss strahlender Wärme; zu gleicher Zeit verglich ich die Ablenkungen im Galvanometer in der Brücke bei der Bestrahlung der Kohlenplatte mit denen eines Multiplicators, in dessen Kette eine Thermosäule eingefügt war, welche sich in dem erwähnten Kasten befand und zwar zusammen mit der Kohlenplatte bestrahlt wurde. Die Versuche zeigten in der That eine Uebereinstimmung; sie wiesen aber auch darauf hin, als ob die hellen Strahlen stärker den Widerstand der Kohle ändern, als die dunkeln.

Ich habe auch die Widerstandsänderung bei der Erwärmung von Holzsorten (Fichte, Palme, Birke, Ebenholz) untersucht, welche zuerst in reinem Alkohol gekocht und nachher sorgfältig getrocknet wurden. Alle Holzsorten wurden bis 120° erwärmt und zeigten eine Verringerung des Widerstandes. Besonders bemerkbar war dies beim Ebenholz.

*XXI. Bemerkung zu der Abhandlung
„Ueber die Bestimmung der absoluten Geschwindigkeit der Electricität aus dem Hall'schen Phänomen“; von A. von Ettingshausen.*

Seit der ersten Veröffentlichung der erwähnten Abhandlung (März 1880) erschien eine Notiz von E. H. Hall, in welcher gegen die der Berechnung zu Grunde liegenden Schlüsse der Einwand erhoben wird, dass die den Strom selbst erzeugenden electromotorischen Kräfte eine ponderomotorische Bewegung des Leiters in der Richtung des Stromes zur Folge haben müssten. Diesem Bedenken könnte durch die Annahme eines entgegengesetzt gerichteten Auftriebes begegnet werden, wie ihn ja die unitarische Hypothese schon braucht, um zu erklären, dass sich (im gewöhnlichen Sinne) unelectrische Körper nicht abstossen. Kaum dagegen dürfte sich die in derselben Notiz mitgetheilte Thatsache erklären lassen, dass nämlich in einer Eisenplatte die durch den Magnetismus geweckte electromotorische Kraft jener in einer Goldplatte entgegengesetzt gerichtet sei — obwohl beim Eisen wegen der inneren Magnetisirung desselben ein abweichendes Verhalten von vornherein zu erwarten stand.

B e r i c h t i g u n g e n .

- Bd. 11. (Lubarsch) S. 52 Z. 3 v. u. statt „nicht“ lies „meist“. S. 53 Z. 14 v. o. statt „50“ lies „30“. „ 55 „ 20 v. o. statt „kein“ lies „kein reines“. „ 61 „ 1 v. u. statt „vermindert“ lies „erweitert“. „ 69 „ 17 v. o. statt „brechbarere“ lies „weniger brechbare“. (Réthy) S. 124 Z. 5 v. o. statt „ $x y$ “ lies „ $x z$ “. S. 126 Gleichung (7a) statt $B^2 - B_1^2$ lies $B^2 - B_r^2$. „ 128 Gleichung (8a) statt $l B + \cos \delta_r$ lies $l B_r \cos \delta_r$.
-

Auerb
sucuBarus
Baur,
Beetz
tion
trisch
von B
Figur
XI, 1
Boltz
die D
XI, 1
Borgn
tung
Budd
und L
X, 5Claus
lensä
lumen
— M
mole
misch
Anw
sche
der
tromDorn
tric
IX,

Namenregister zum Jahrgang 1880.

Die Bände 9, 10 und 11 sind bezeichnet durch IX, X, XI.

A.

Auerbach, F., Magnetische Untersuchungen XI, 353; s. auch Meyer.

B.

Barus, s. Strouhal.

Baur, C., Magnetismus XI, 394.

Beetz, W., Galvanische Polarisation X, 348. — Schlüssel für elektrische Leitungen X, 371.

von Bezold, W., Lichtenberg'sche Figuren und electrische Ventile XI, 787.

Boltzmann, L., Erwiderung auf die Notiz des Hrn. O. E. Meyer XI, 529.

Borgmann, J., Electrische Leistungsfähigkeit der Kohle XI, 1041.

Budde, E., Clausius'sches Gesetz und Bewegung der Erde im Rauume X, 553.

C.

Clausius, R., Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur IX, 337. — Mittlere Weglänge der Gasmoleküle X, 92. — Electrodynamische Grundgesetze X, 808. — Anwendung des electrodynamischen Potentials zur Bestimmung der ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte XI, 604.

D.

Dorn, E., Fortführung der Electricität durch strömendes Wasser IX, 513. X, 46.

Doubrava, S., s. Mach.

Dühring, U., Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen XI, 163.

Dvorák, V., Schlierenbeobachtung IX, 502.

E.

Edlund, E., Electrische Ströme beim Strömen von Flüssigkeiten durch Röhren IX, 95.

v. Ettingshausen, A., Geschwindigkeit fliessender Electricität aus dem Hall'schen Phänomen XI, 432. 1044.

Exner, F., Electricitätsregung beim Contact heterogener Metalle IX, 591. — Theorie der inconstanten galvanischen Elemente X, 265. — Theorie des Volta'schen Fundamentalversuchs XI, 1034. — Theorie des galvanischen Elementes XI, 1036.

Exner, K., Newton'sche Staubringe IX, 239. XI, 218.

F.

Fröhlich, J., Electrodynamische Grundgesetze von Clausius, Riemann und Weber IX, 261.

Fuchs, Fr., Interferenzphotometer XI, 465. — Electromotorische Kräfte einiger Zinkkupferelemente XI, 795.

G.

Giese, W., Rückstandsbildung in Leydener Flaschen bei konstanter

Potentialdifferenz der Belegungen IX, 161. — Calibrirung eines galvanischen Messdrahtes XI, 443.

Glan, P., Spectroteleskop IX, 492. — Wirkung von Gasen und Dämpfen auf die optischen Eigenschaften reflectirender Flächen XI, 449. Goldstein, E., Entladung der Electricität in verdünnten Gasen XI, 832.

Graetz, L., Wärmestrahlungsgesetz und absolutes Emissionsvermögen des Glases XI, 913.

Grotian, O., Fluidität und Leitung IX, 680; s. auch Wüllner.

H.

Hagenbach, Ed., Sprengwirkungen durch Eis X, 330.

Hankel, W., Umwandlung der Schwingungen der strahlenden Wärme in Electricität X, 618. — Photo- und thermoelectriche Eigenschaften des Flussspathes XI, 269.

Hansemann, G., s. Kirchhoff.

Heimholz, H., Bewegungsströme am polarisierten Platin XI, 737.

Hertz, H. R., Obere Grenze für die kinetische Energie der elektrischen Strömung X, 414.

Herwig, H., Electriche Leistungsfähigkeit des Quecksilberdampfes IX, 77. — Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers X, 662. — Ladungsscheinungen einer als Condensator wirkenden Flüssigkeitszelle. Einfluss der Temperatur XI, 661.

Hesse, O., Dispersionsgesetz XI, 871.

Himstedt, F., Induction in körperlichen Leitern XI, 812.

Hoorweg, J. L., Thermische Theorie des galvanischen Stromes IX, 552. XI, 133.

Holtz, W., Augentäuschung X, 158. — Trichterventil in evaeuirten Röhren X, 336. — Hohle und massive Stahlmagnete X, 694. — Veränderungen der Funken- und Büschelscheinungen durch Ummkleidungen der Electroden XI, 513. — Electriche Entladung in flüssigen Isolatoren XI, 704. — Electriche Figuren auf der Oberfläche von Flüssigkeiten XI, 716. — Zu-

nahme der Blitzgefahr und ihre vermutlichen Ursachen XI, 719.

K.

Ketteler, E., Anomale Dispersion XI, 210. — Interferenzerscheinung in senkrecht zur Axe geschliffenen dichroitischen Krystallplatten im polarisierten Lichte XI, 496.

Kirchhoff, G., Stehende Schwingungen einer schweren Flüssigkeit X, 34. — Transversalschwingungen eines Stabes von veränderlichem Querschnitt X, 501. — Messung electricher Leistungsfähigkeiten XI, 801.

Kirchhoff, G. u. G. Hansemann, Leistungsfähigkeit des Eisens für die Wärme IX, 1. — Stehende Schwingungen des Wassers X, 337.

Kneser, A., Atmosphärische Schallstrahlenbrechung XI, 516.

Knoblauch, H., Wärmefarben bei der Reflexion polarisirter Strahlen von Metallen X, 654.

Koenig, R., Schwingungen einer Normalstimmungabel IX, 394. — Erregung harmonischer Töne durch Schwingungen eines Grundtones XI, 857.

Kohlrausch, F., Methoden und Instrumente zur Widerstandsmessung, insbesondere in Electrolyten XI, 653.

Kohlrausch, W., Töne durch eine begrenzte Anzahl von Impulsen X, 1.

Korteweg, D. J., Veränderung der Form und des Volumens dielectriccher Körper unter Einwirkung electricher Kräfte IX, 48.

Kundt, A., Anomale Dispersion im glühenden Natrium dampf X, 321.

Kundt, A., und W. C. Röntgen, Electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Gasen X, 257.

L.

Lamansky, S., Fluorescenz XI, 908.

Legebeke, G. J., Satz von Clausius über Influenz X, 154.

Lehmann, O., Arten der electrichen Entladung in Gasen XI, 686.

Lippich, F., Reflexion und Bre-

chung
Flächen

Lippma

Versuc

Lommel

tischen

von M

polaris

Fluor

Long, J

in wä

Electric

Salzös

Lorenz

Lichter

Lorenz

XI, 70

Lubars

IX, 66

Mach,

tersch

Zustä

Maschi

Metho

Subst

Materi

Absor

X, 14

Meyer

setz d

Meyer

Ström

schin

Narr,

insbe

Nees

Quec

XI, 1

ter n

Oberl

Flüs

Tem

bung

fläch

mun

wär

Wär

Oehle

nisc

ihre
719.

ersion
nung
diffe-
atten
96.
auwin-
keit
gun-
nder-
—
ungs-

ann,
s für
ende
337.
schall-

bei
ahlen

einer
— Er-
durch
tones

und
mes-
lyten

eine
pulse

- chung des Lichtes an sphärischen Flächen **X**, 160.
Lippmann, G., Electrocapillare Versuche **XI**, 316.
Lommel, E., Senkrecht zur optischen Axe geschnittene Platten von Magnesiumplatincyanür im polarisirten Lichte **IX**, 108. — Fluorescenz **X**, 449, 631.
Long, J. H., Diffusion von Salzen in wässriger Lösung **IX**, 613. — Electricisches Leitungsvermögen von Salzlösungen **XI**, 37.
Lorentz, H. A., Fortpflanzung des Lichtes und Körperdichte **X**, 641.
Lorenz, L., Refractionsconstante **XI**, 70.
Lubarsch, O., Stokes'sches Gesetz **IX**, 665. — Fluorescenz **XI**, 46.
- M.**
- Mach**, E., und S. Doubrava, Unterschiede der beiden electricischen Zustände **IX**, 61.
Maschke, O., Mikroprismatische Methode zur Unterscheidung fester Substanzen **XI**, 722.
Matern, A., Condensations- oder Absorptionshygrometer **IX**, 147. **X**, 149.
Meyer, O. E., Maxwell'sches Gesetz der Energievertheilung **X**, 296.
Meyer, O. E., und F. Auerbach, Ströme der Gramme'schen Maschine **IX**, 676.
- N.**
- Narr**, F., Electricität in Gasen, insbesondere im Vacuum **XI**, 155.
Neesen, F., Doppeltwirkende Quecksilberluftpumpe ohne Hahn **XI**, 522. — Absorptionshygrometer nach Rüdorff **XI**, 526.
- O.**
- Oberbeck**, A., Strömungen von Flüssigkeiten infolge ungleicher Temperatur **XI**, 489. — Reibung in freien Flüssigkeitsoberflächen **XI**, 634. — Durch Strömungen einer ungleichmässig erwärmten Flüssigkeit fortgeföhrte Wärmemengen **XI**, 1038.
Oehler, E., Geschichte der mechanischen Wärmetheorie **IX**, 512.
- P.**
- Pfaundler**, L., Temperaturrecorrection bei calorimetrischen Messungen **XI**, 237.
Prytz, K., Refractionsconstante **XI**, 104.
- Q.**
- Quincke**, G., Electricische Ausdehnung **X**, 161, 374, 513.
- R.**
- Rammelsberg**, C., Chemische Monographie der Glimmergruppe **IX**, 113, 302.
Recknagel, G., Luftwiderstand **X**, 677.
von Reiss, M. A., Specifiche Wärme der Gemische von Essigsäure und Wasser **X**, 291.
Reitlinger, E., u. A. von Urbantzky, Erscheinungen in Geissler'schen Röhren unter äusserer Einwirkung **X**, 574.
Réthy, M., Reflexion und Brechung an der Grenze von homogenen, isotropen, durchsichtigen Körpern **XI**, 121. — Polarisation des gebrochenen Lichtes **XI**, 504.
Reusch, E., Elasticitätsmodulus des Eises **IX**, 329.
Riecke, E., Electriche Elementargesetze **XI**, 278. — Unipolare Induction **XI**, 413.
Riess, P., Entladungszeit der Leydener Batterie **XI**, 176.
Ritter, A., Höhe der Atmosphäre und Constitution gasförmiger Weltkörper **X**, 130. **X**, 978.
Röntgen, W. C., Beziehung zwischen Licht und Electricität von Kerr **X**, 77. — Form- und Volumänderungen dielectricischer Körper **XI**, 771; s. auch Kundt.
Roth, F., Die Zusammendrückbarkeit der Gase **XI**, 1.
- S.**
- Schaper**, W., Vertheilung der magnetischen Fluida cylindrischer Stahlstäbe **IX**, 418.
Schering, K., Theorie d. Dämpfung **IX**, 287, 452.
Schmidt, G., Zustandsgleichung der atmosphärischen Luft **IX**, 171.

Schönemann, P., Kreuzpendel IX, 334.
 Schönn, J. L., Ultraviolette Strahlen IX, 483. X, 143.
 Schröder, H., Volumconstitution flüssiger Verbindungen XI, 997.
 Siemens, W., Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit der Kohle von der Temperatur X, 560.
 Silow, P., Schwach magnetische Körper. (Dritter Theil) XI, 324.
 Strouhal, V., und C. Barus, galvanische Calibrirung eines Drahtes, X, 326. — Anlassen des Stahls und Messung seiner Härte XI, 930.

T.

Thomsen, J., Chemische Energie und electromotorische Kraft galvanischer Combinationen XI, 246.

U.

v. Urbanitzky, A., s. Reilinger.

V.

Volkmann, P., Krümmung der Wand und Constanten der Capillarität XI, 177.

W.

v. Waltenhofen, A., Inductionsarbeit und Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes IX, 81.

Warburg, E., Torsion X, 13.

Weber, H. F., Wärmeleitung in Flüssigkeiten X, 103, 304, 472. —

Bemerkungen gegen H. Herwig XI, 345; gegen A. Winkelmann XI, 1347.

Wiedemann, E., Durch electrische Entladungen erzeugtes Phosphorescenzlicht IX, 157. — Thermisches und optisches Verhalten von Gasen bei electrischen Entladungen X, 202.

Wild, H., Bifilar-magnetometer zur Bestimmung der absoluten Horizontalintensität des Erdmagnetismus, der Temperatur- und Inductioncoefficienten der Magnete X, 597.

Winkelmann, A., Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Dichte der gesättigten Dämpfe von Wasser und einigen anderen Flüssigkeiten IX, 208. 358. — Einfluss der Dichte der Gase auf die Wärmeleitung derselben, XI, 474. — Bemerkungen gegen H. F. Weber X, 668. XI, 734; gegen U. Dühring XI, 534.

Witkowski, A., Verlauf der Polarisationsströme XI, 759.

Wüllner, A., Specifiche Wärme des Wassers X, 284.

Wüllner, A., und O. Grotrian, Dichte und Spannung der gesättigten Dämpfe XI, 545.

Z.

Zehfuss, G., Bewegungsnachbilder IX, 672.

Zöppritz, K., Schwankungen des Meeresspiegels infolge geologischer Veränderungen, XI, 1016.

wig
ann.
sche
nor-
mi-
von
gen

zur
ori-
tis-
duc-
e X,

zwi-
und
mpfe
eren
Ein-
die
474.
F.
gen

Po-

rme
ian,
esät-

ilder
des
cher

Fig. 1.

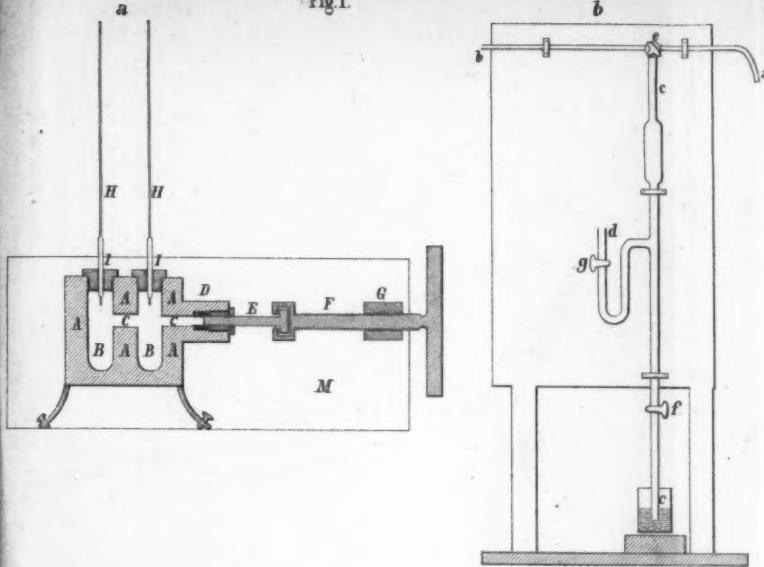


Fig. 4.

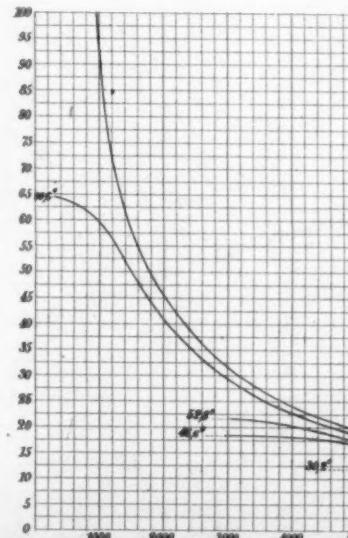
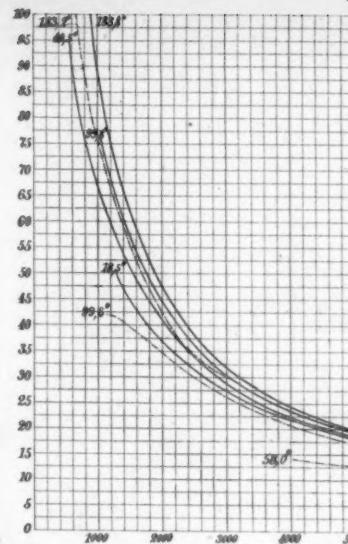
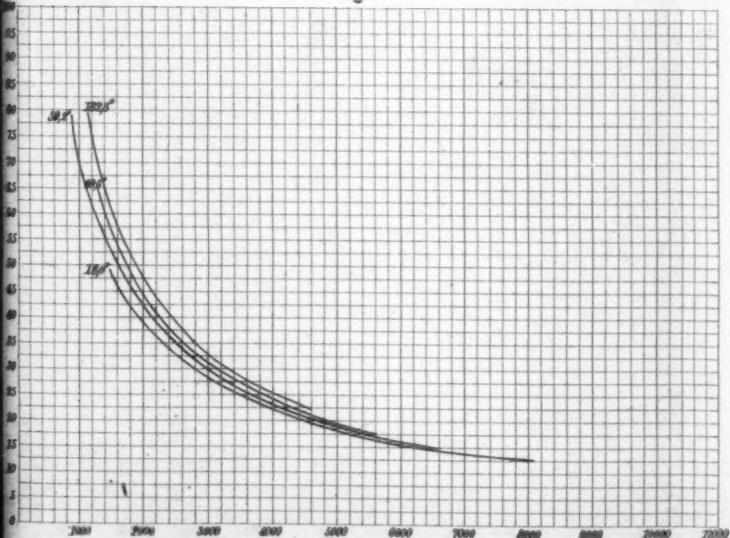


Fig. 2 u. 3.

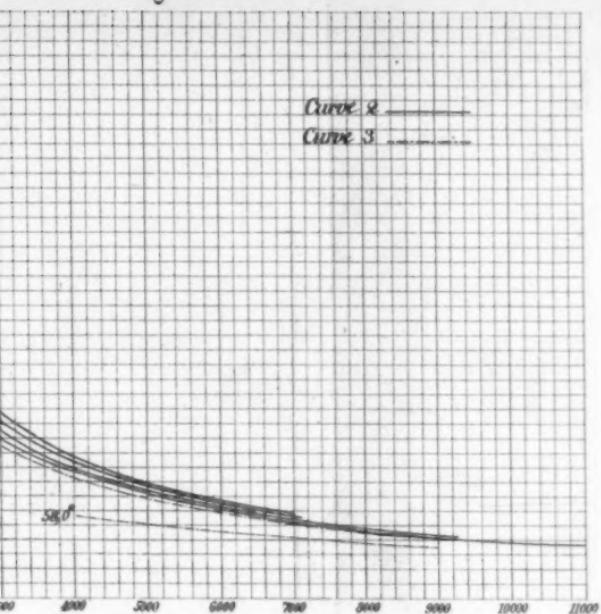
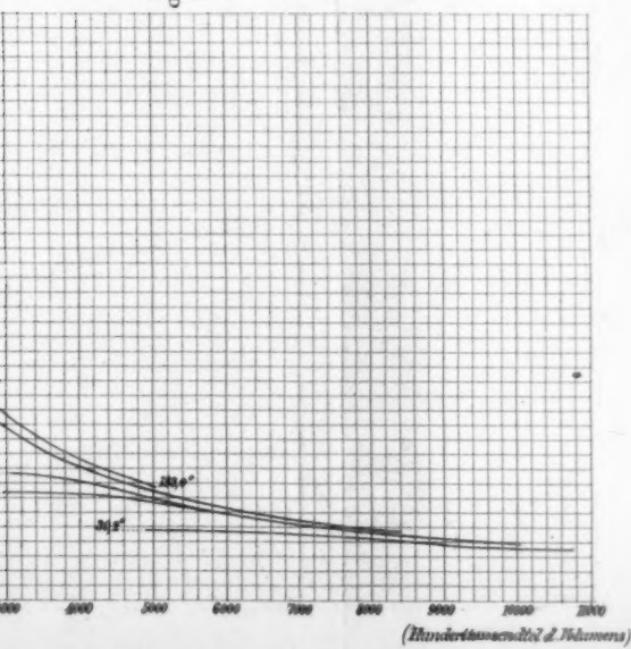
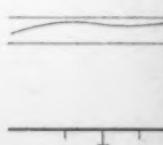
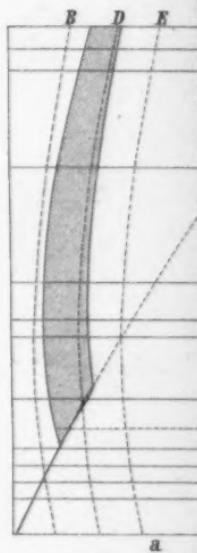
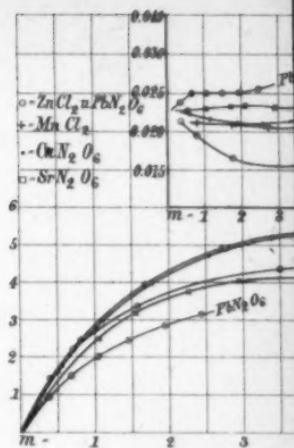


Fig. 5.



on & Fig. 6. Lubarsch Fig. 7-8.



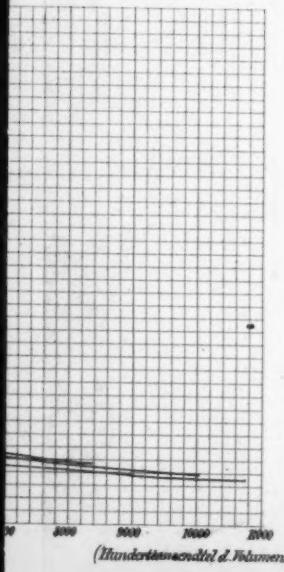
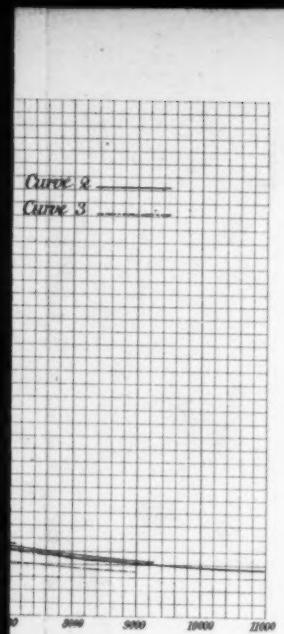


Fig. 6.

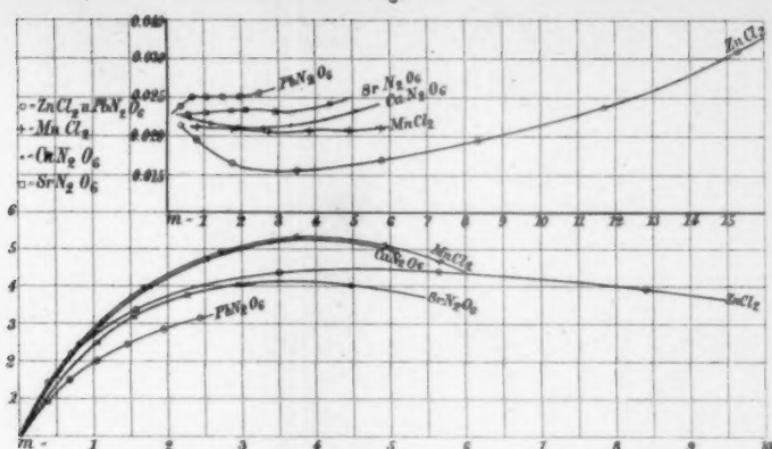


Fig. 7.

Naphthalinreth.

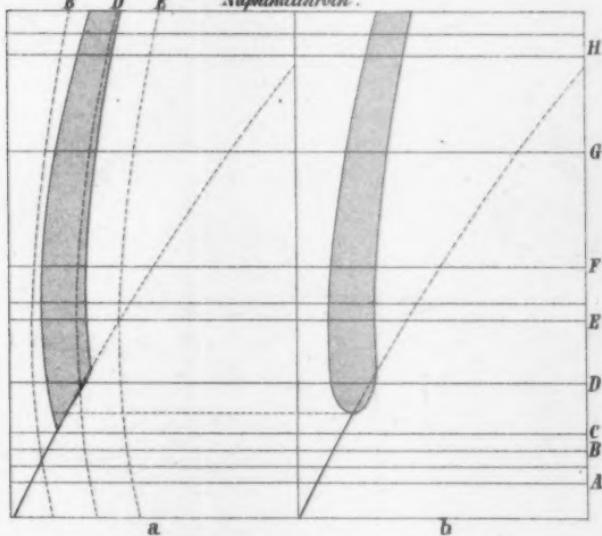
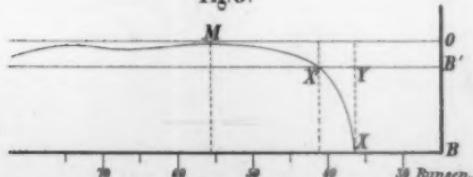


Fig. 8.



A

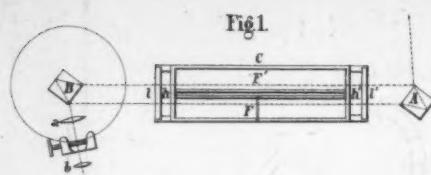


Fig. 1.

Fig. 5



Fig. 7.

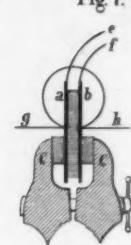


Fig. 2.

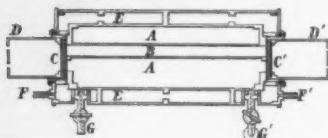


Fig. 6.



Fig. 3.

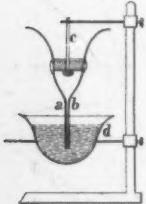


Fig. 9.

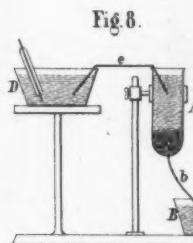
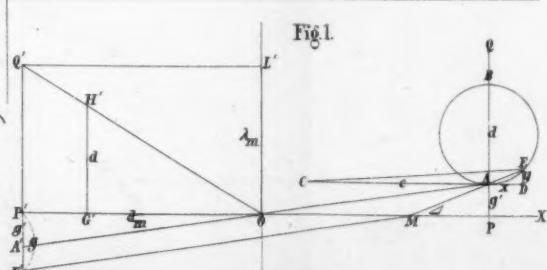
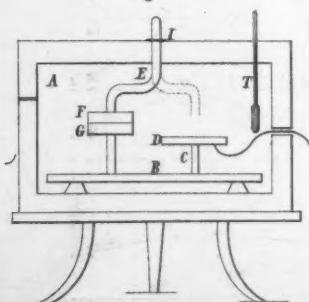


Fig. 4.



Lorenz A Fig.1-2. Hoorweg Fig.3-9. Ketteler B Fig.1-8.

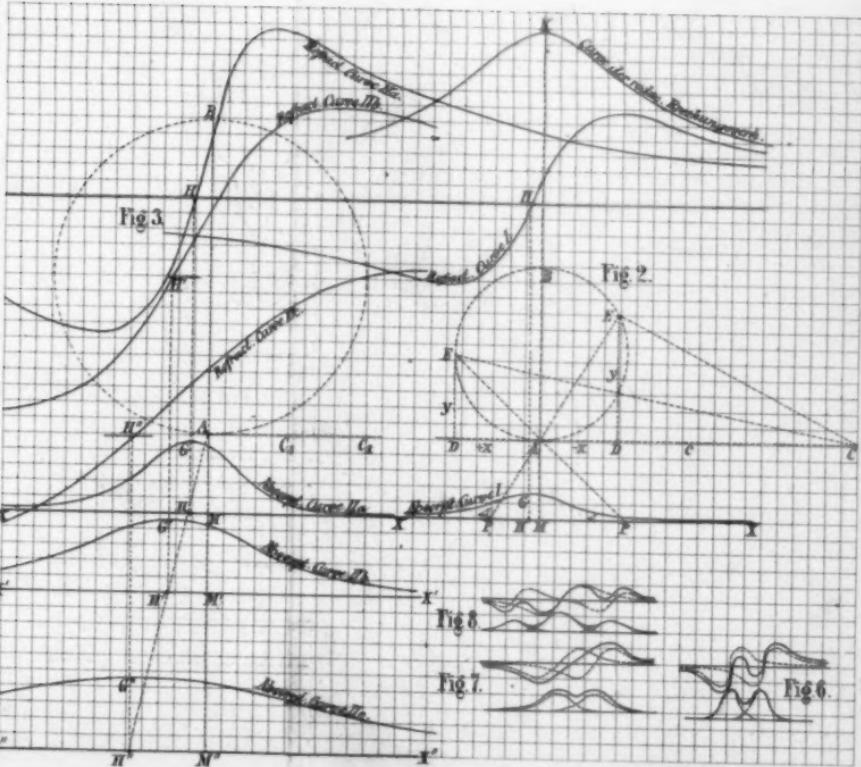
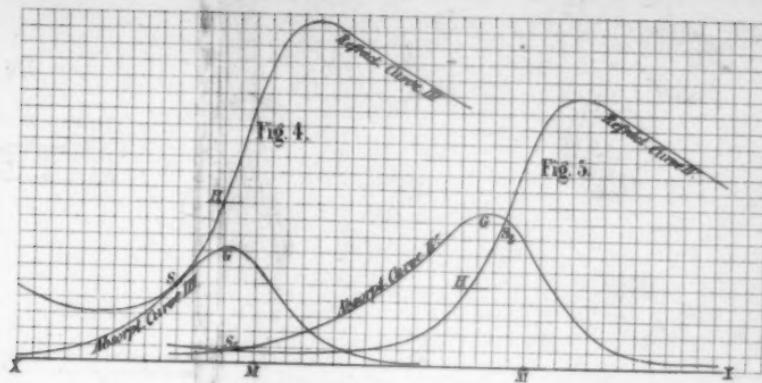


Fig. 1.



Fig. 2.

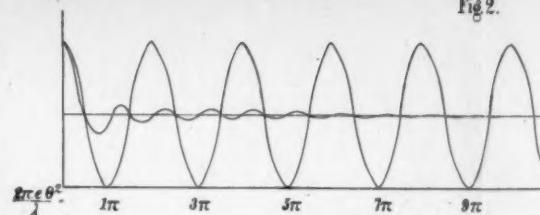


Fig. 3.

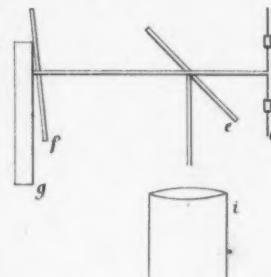


Fig. 4.

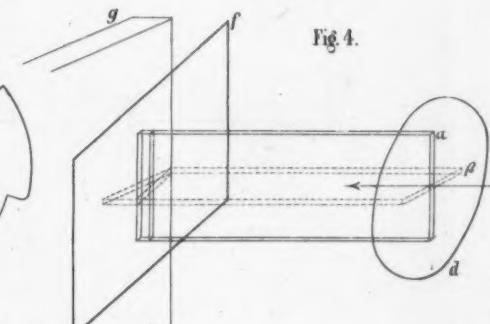


Fig. 9.

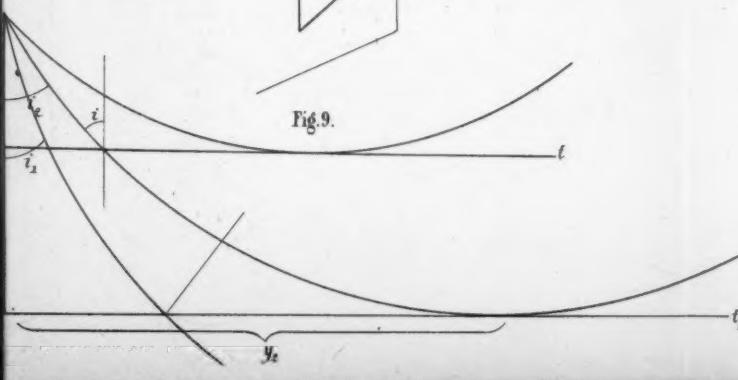


Fig. 7.

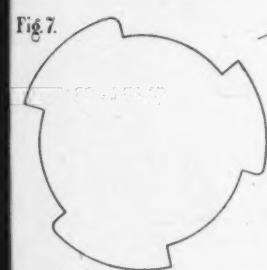


Fig. 2.

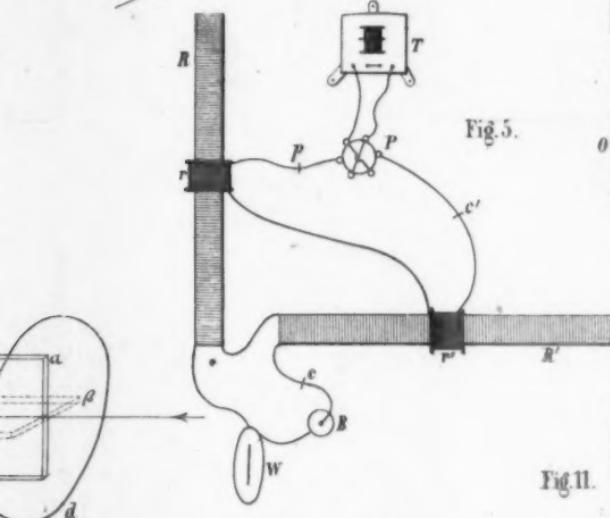
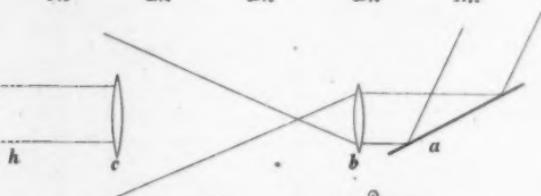
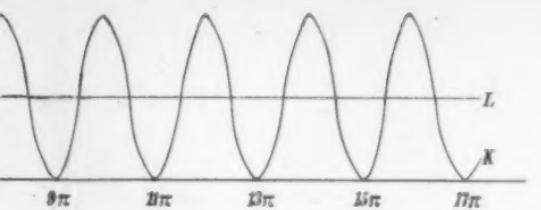


Fig. 5.

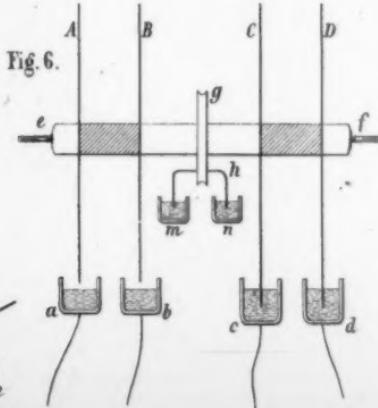


Fig. 6.

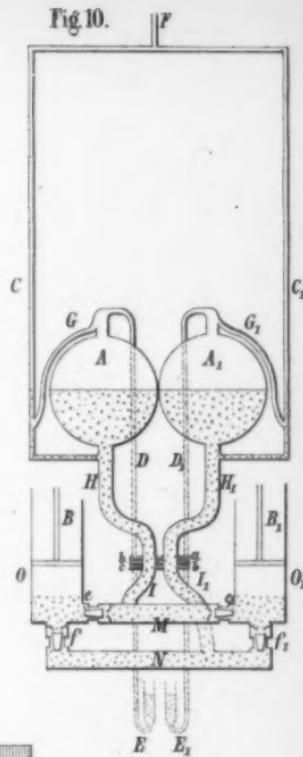


Fig. 10.

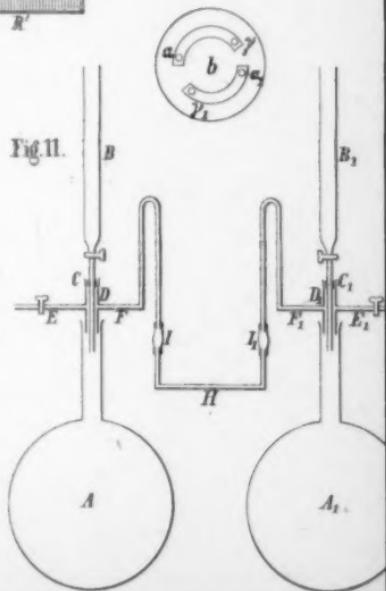


Fig. 11.

2.

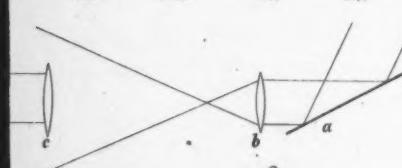
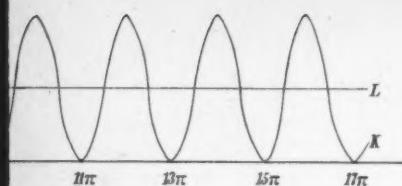


Fig.5.

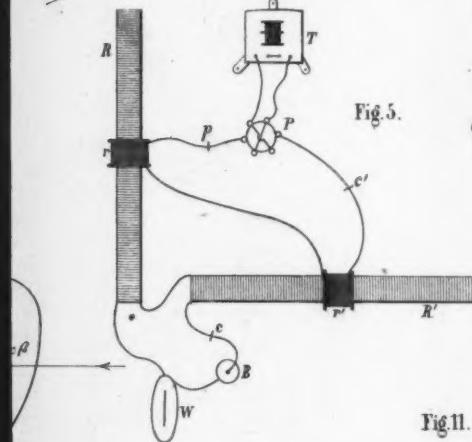


Fig.6.

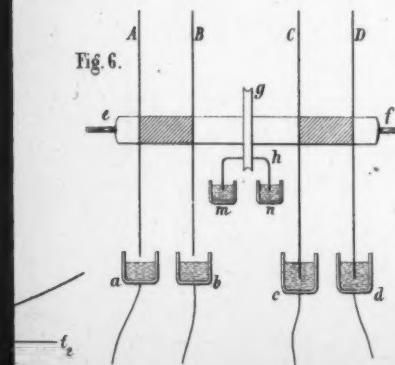


Fig.7.

Fig.10.

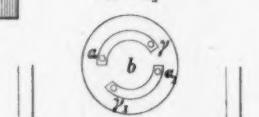
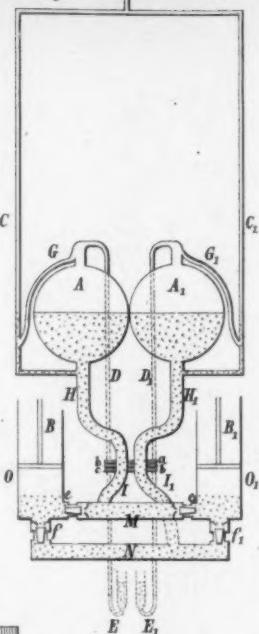


Fig. 3.

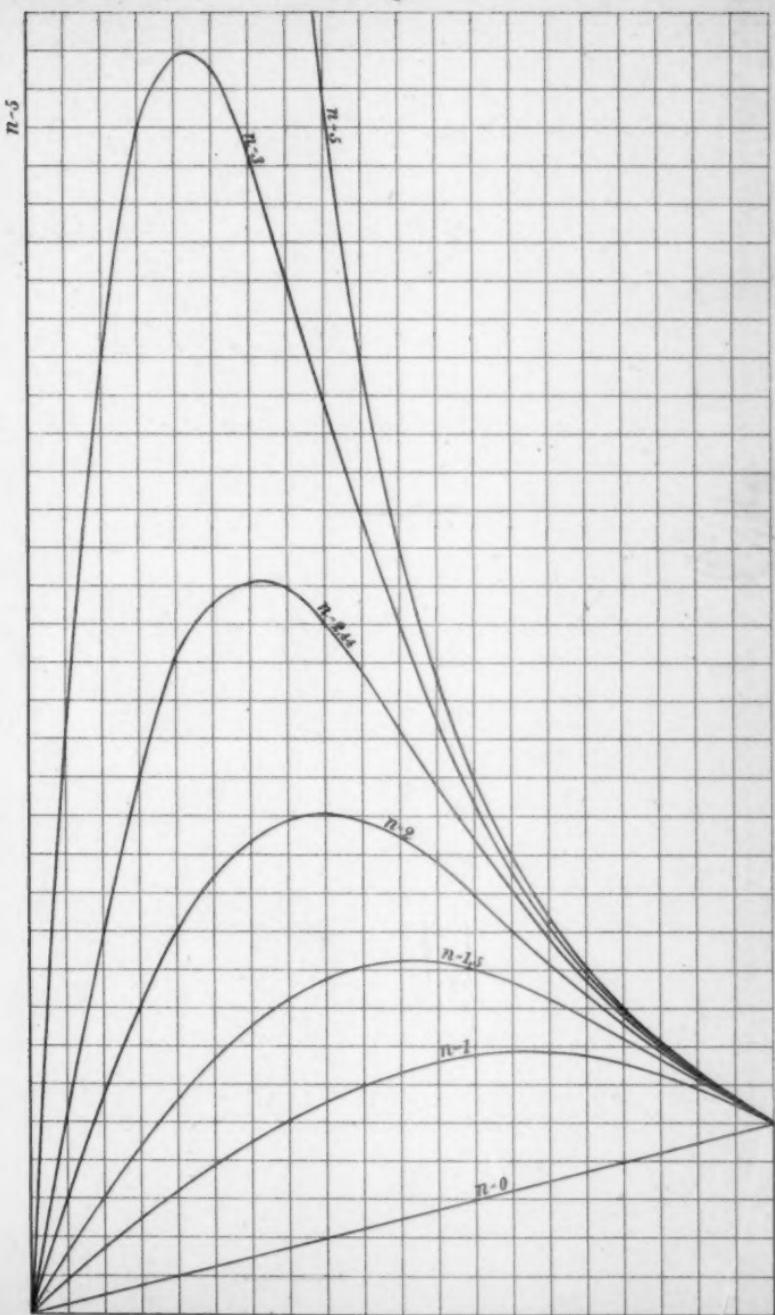


Fig. 3.

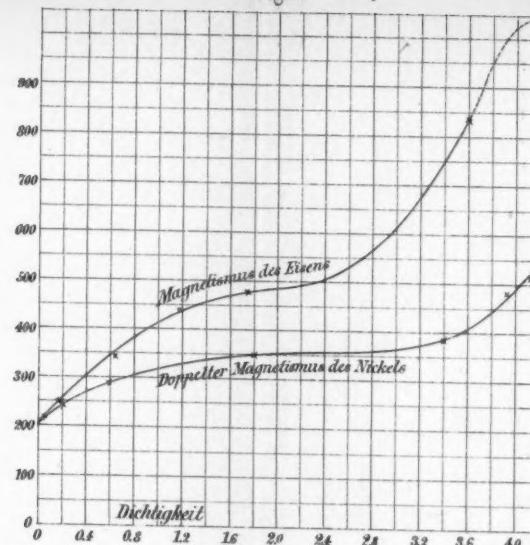


Fig. 1.

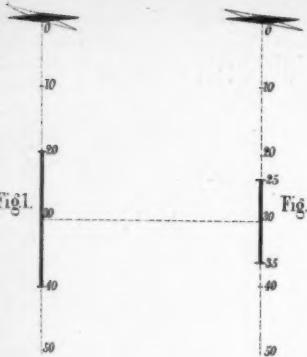


Fig. 6.



Fig. 7.



Fig. 10.

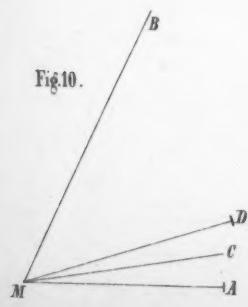


Fig. 11.

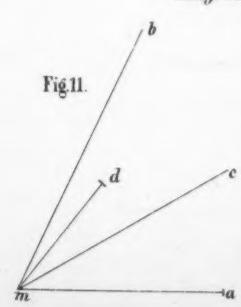


Fig. 8.

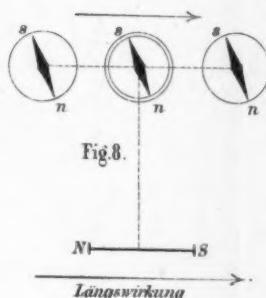


Fig. 9.

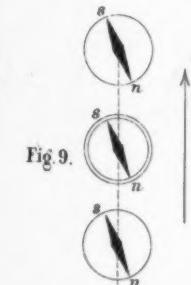


Fig. 15.

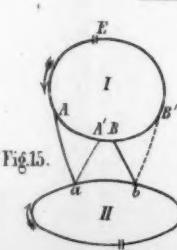


Fig. 17.

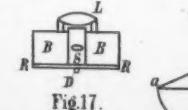


Fig. 4.

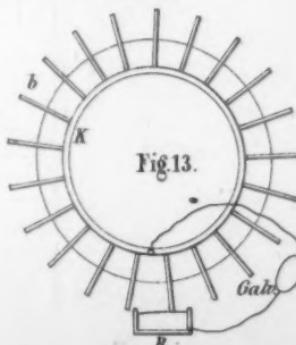
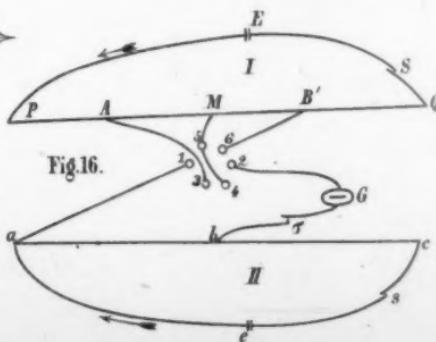
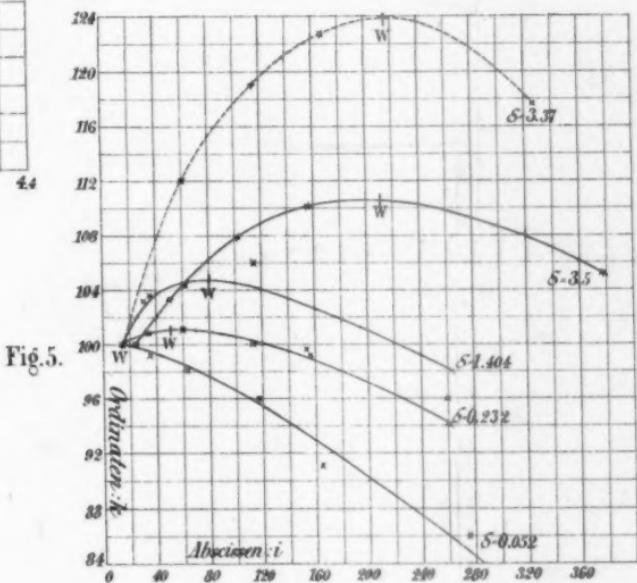
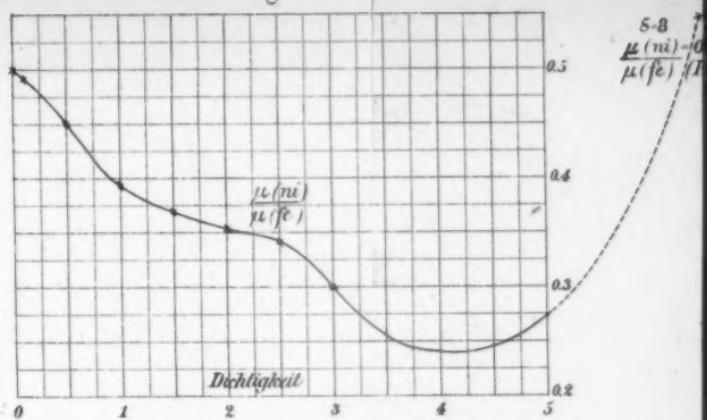


Fig. 3.

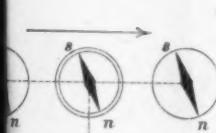
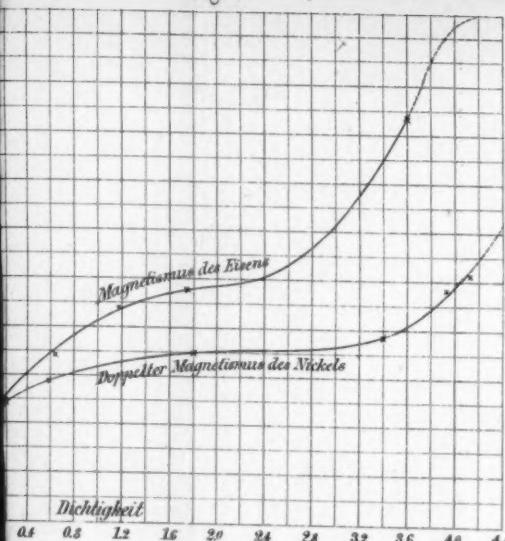
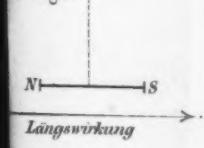


Fig. 8.



Längswirkung



Fig. 9.

Längswirkung



Querwirkung

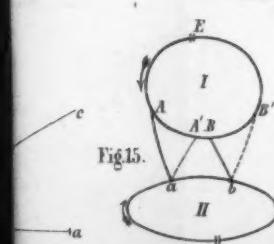


Fig. 15.



Fig. 15.

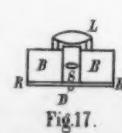


Fig. 17.

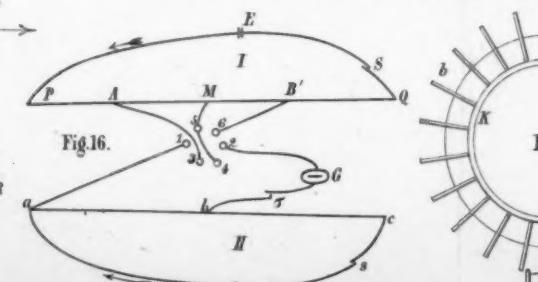
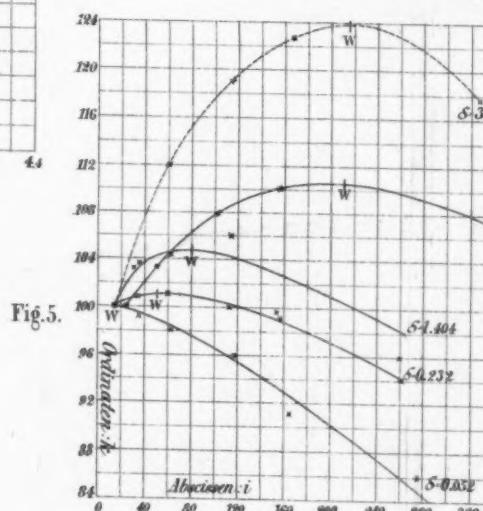
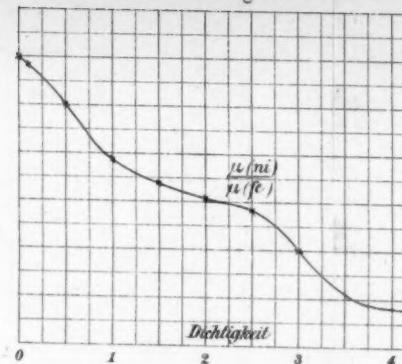
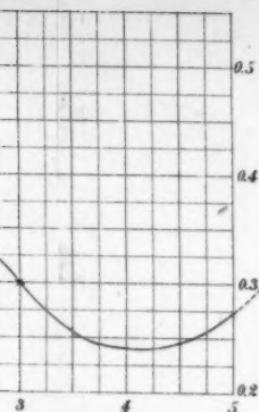


Fig. 16.



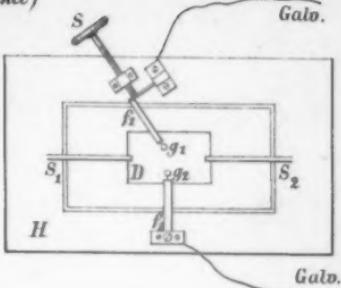
Fig. 4.





$\frac{\mu(n)}{\mu(f)} = 0.54$ (Hankel)

Fig.12.



Galo.

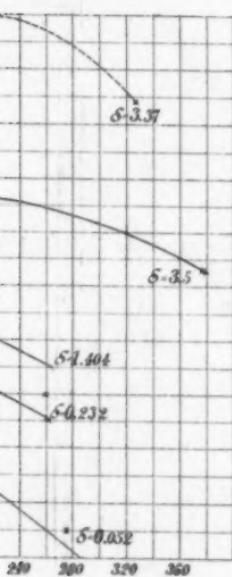


Fig.13.

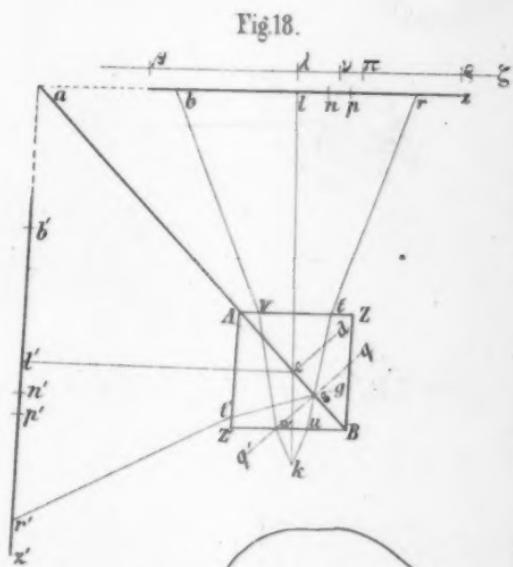
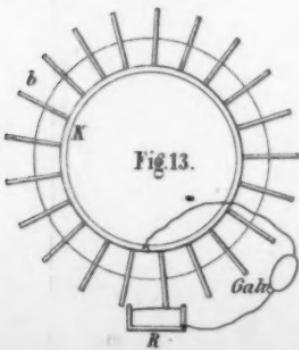


Fig.14.

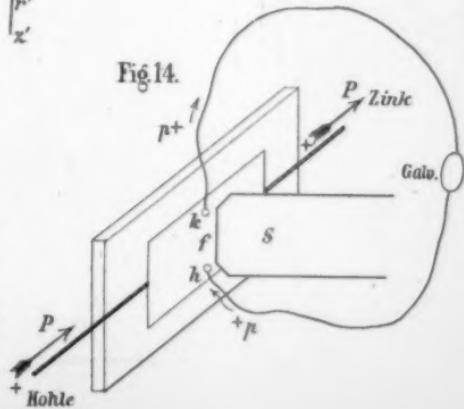


Fig. 4.

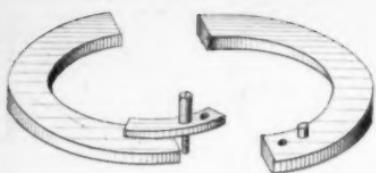


Fig. 5.

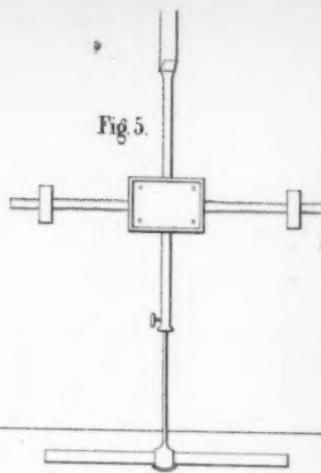


Fig. 1.

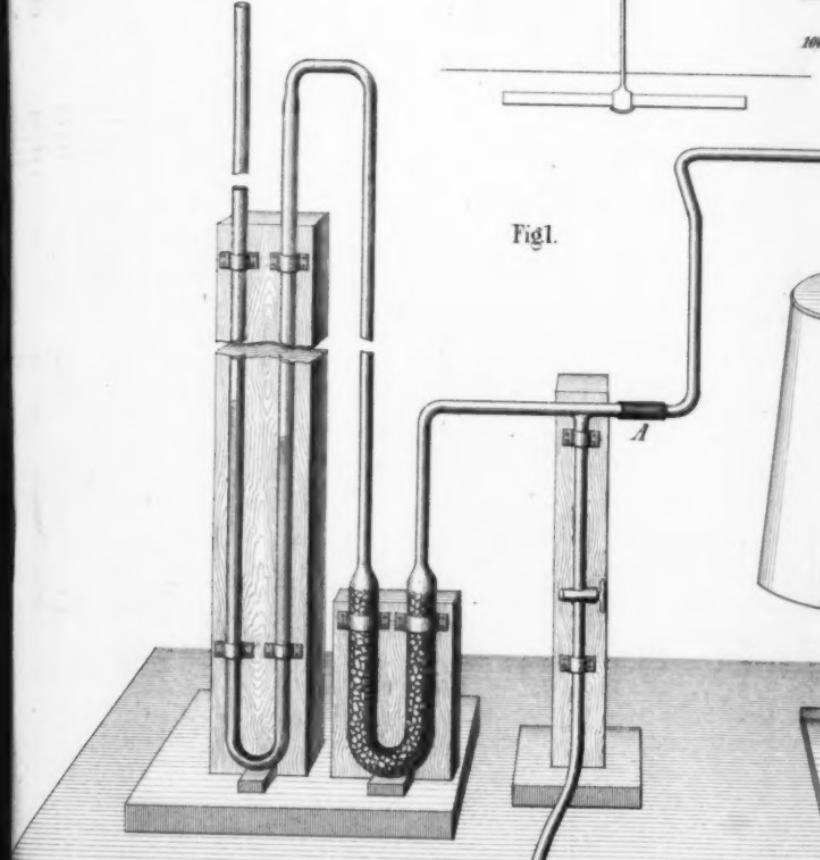


Fig. 6.

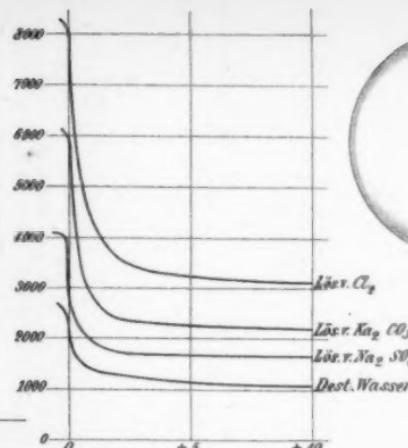


Fig. 2.



Fig. 3.

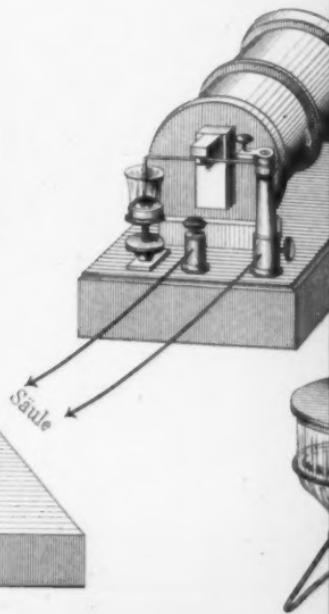
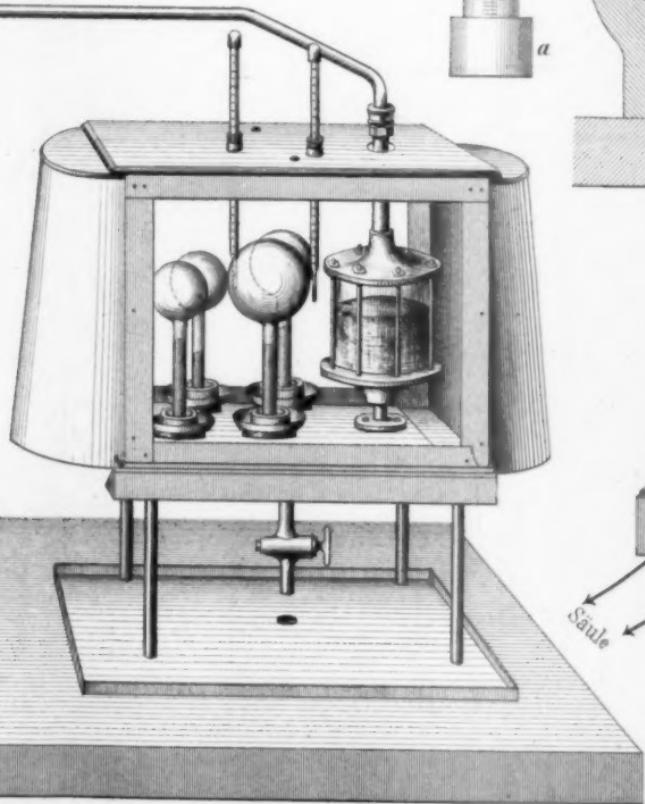
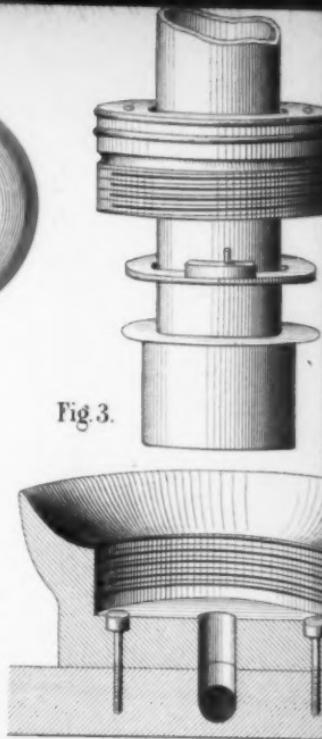


Fig. 6.

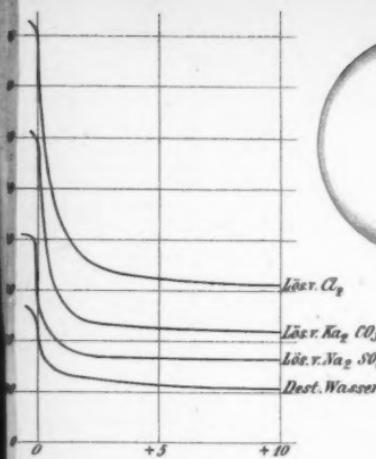
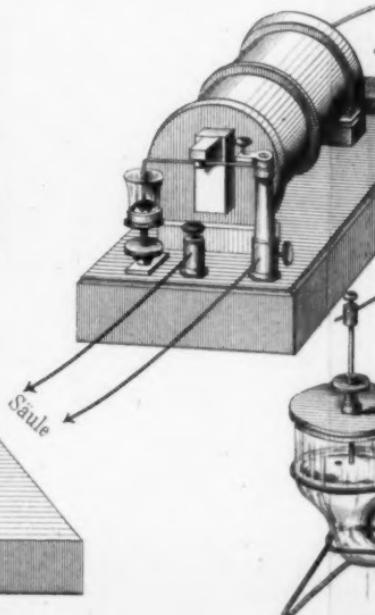
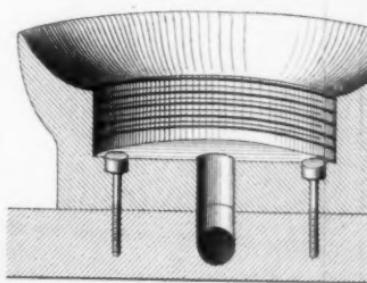
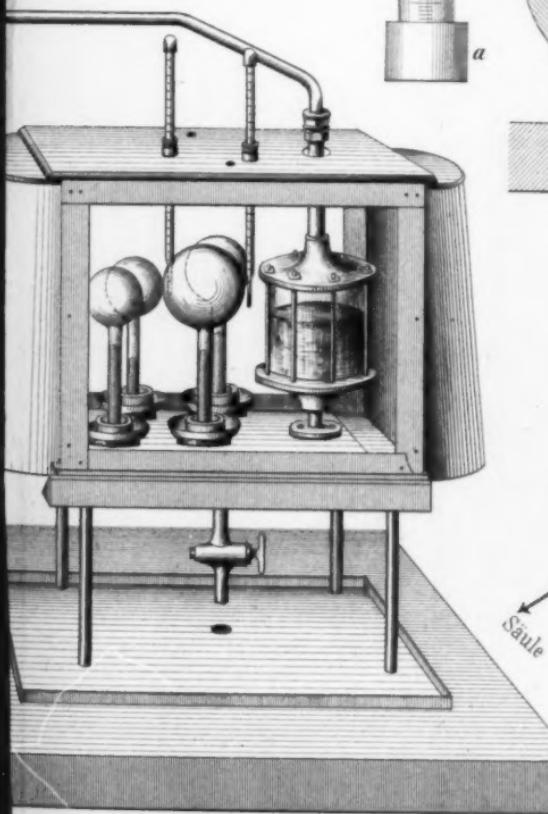
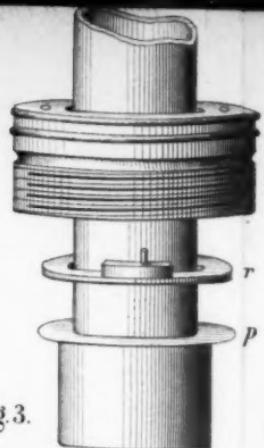


Fig. 2.



Fig. 3.



Wüllner und Grotian Fig. 1-4 Oberbeck Fig. 5-7 Kohlrausch Fig. 8.

Fig. 7.

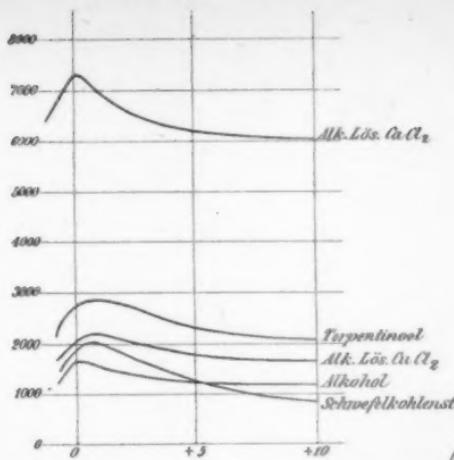


Fig. 8.

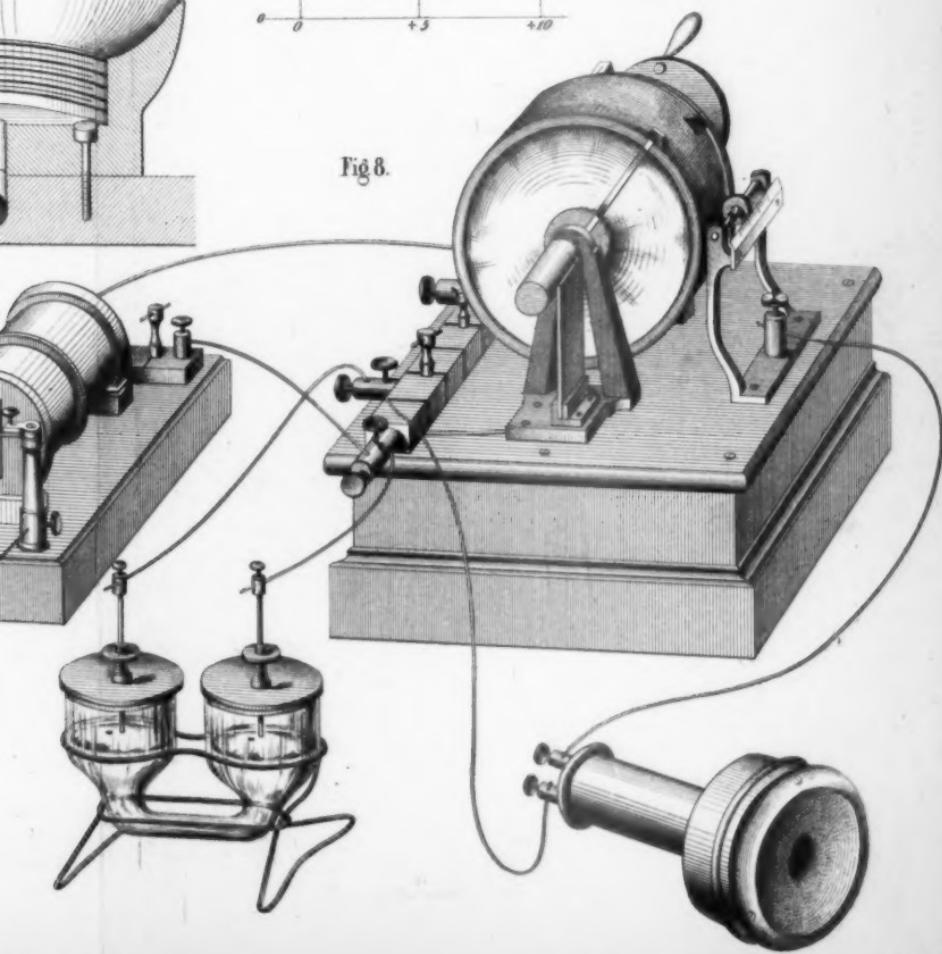
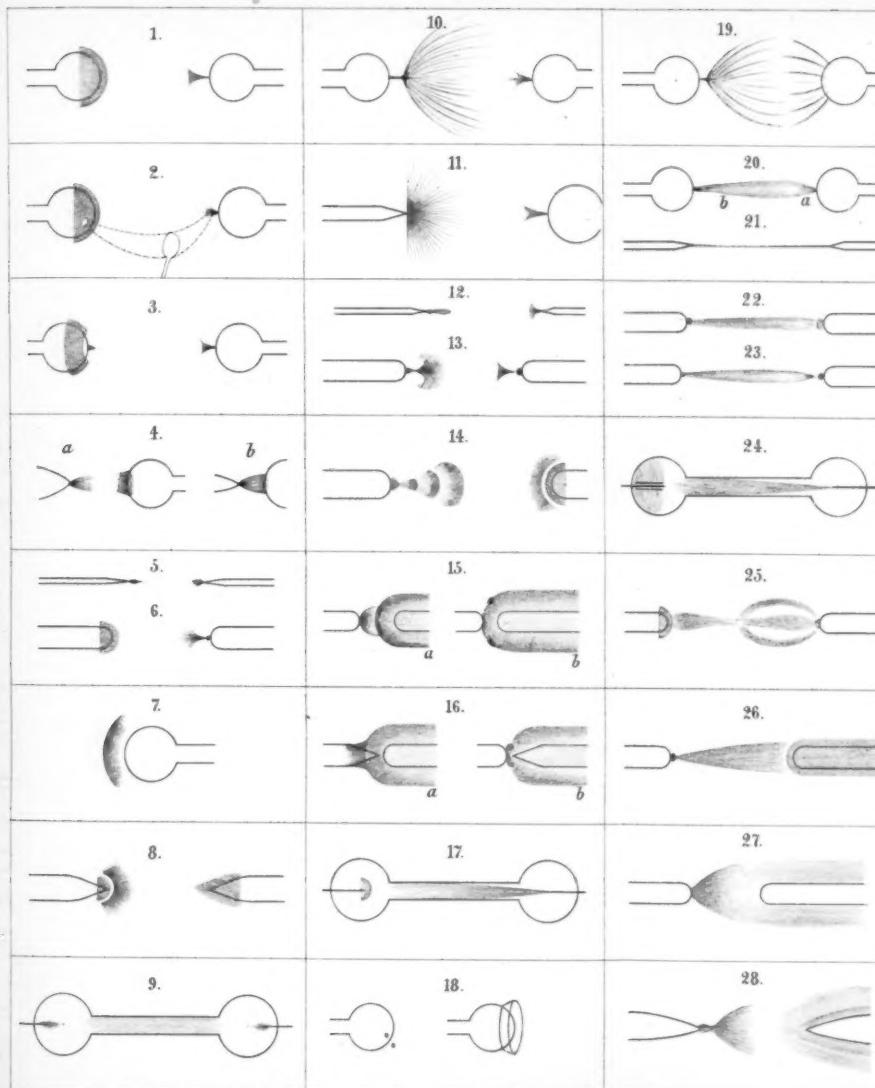
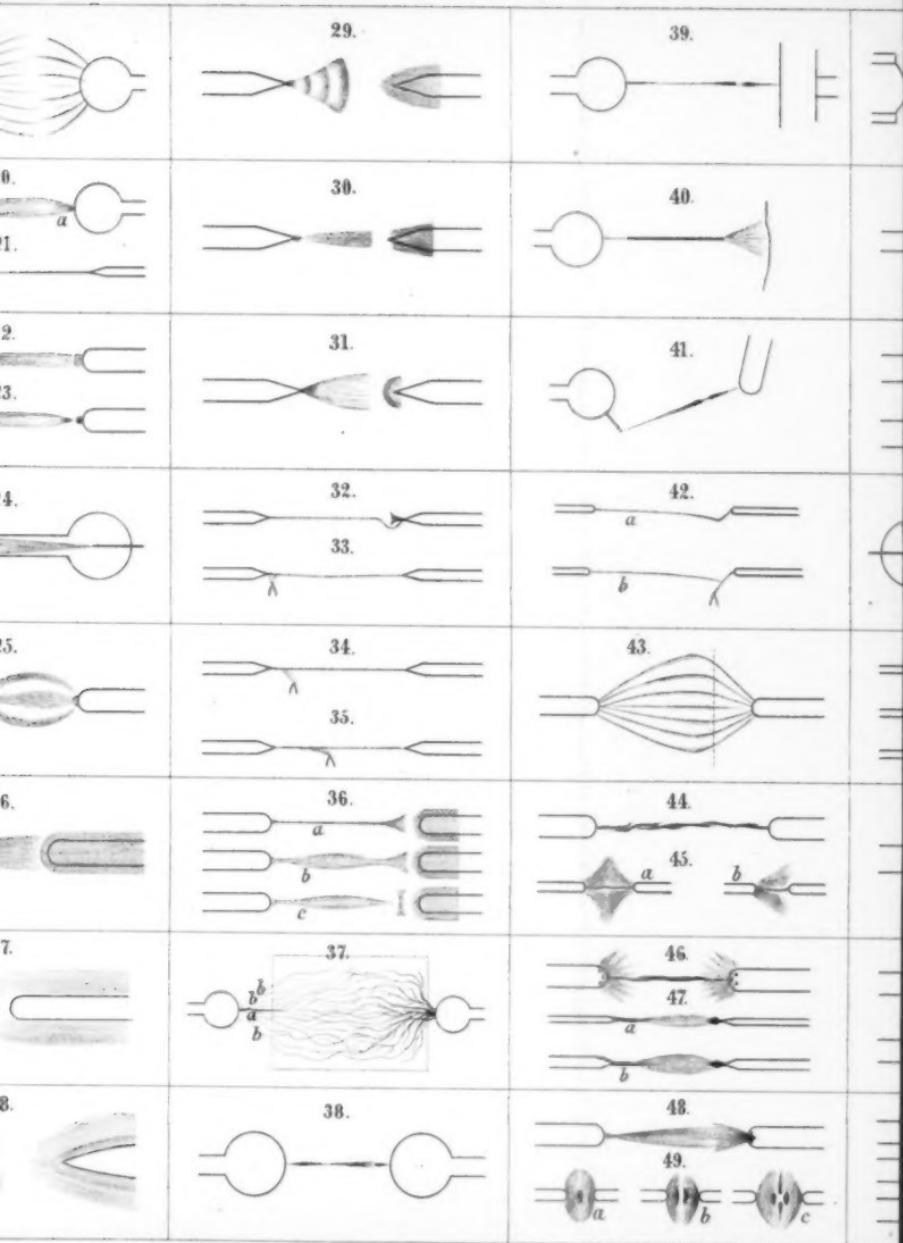


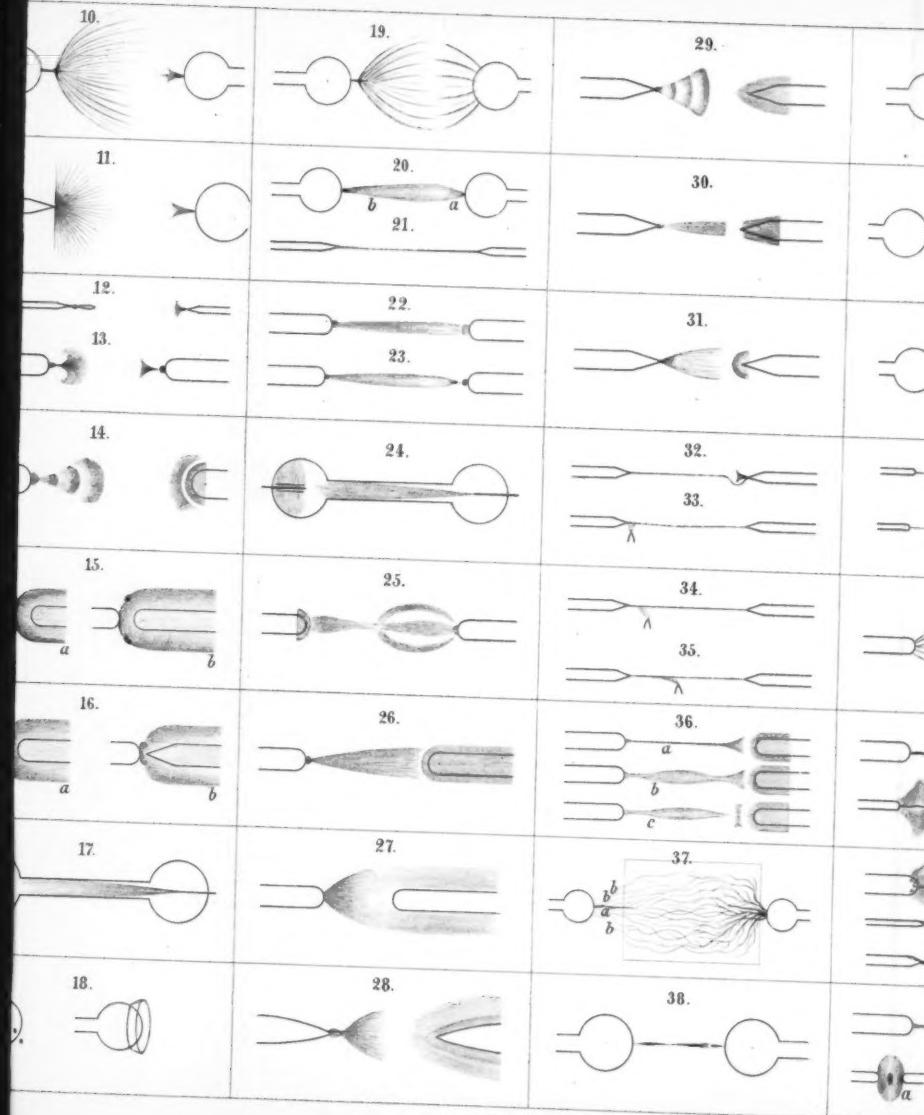
Fig. 8.

Lith. Anst. v. C. Kirsch, Leipzig





O. Lehmann Fig 1-61.



O. Lehmann Fig 1-61.

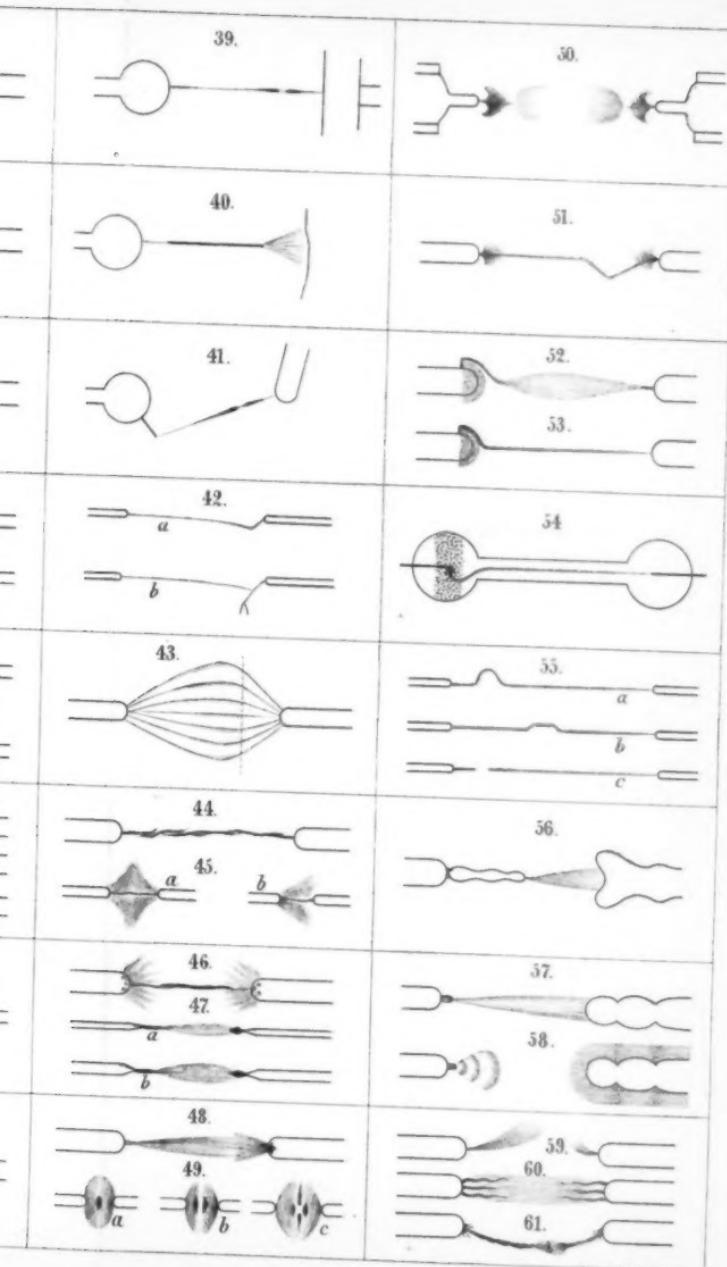


Fig. 1.

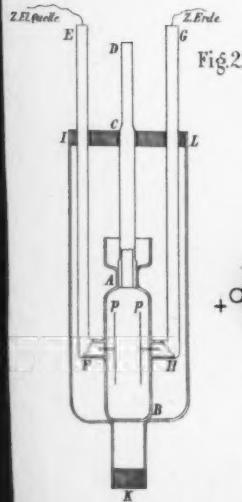
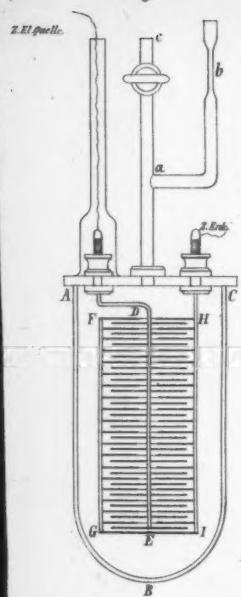


Fig. 7.



Fig. 11.

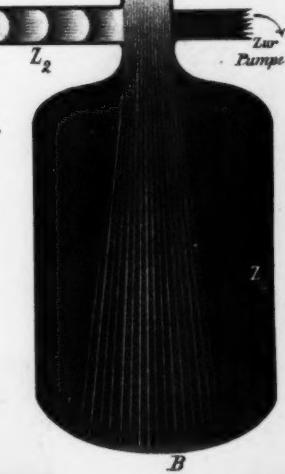


Fig. 10.

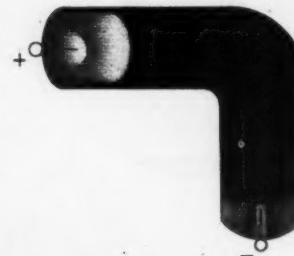


Fig. 3.

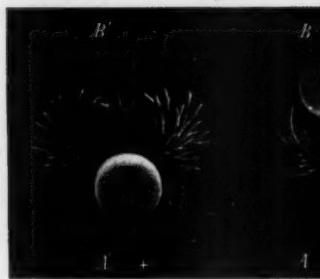


Fig. 4.



Fig. 9.

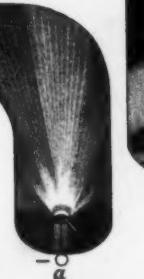


Fig.3.



4.

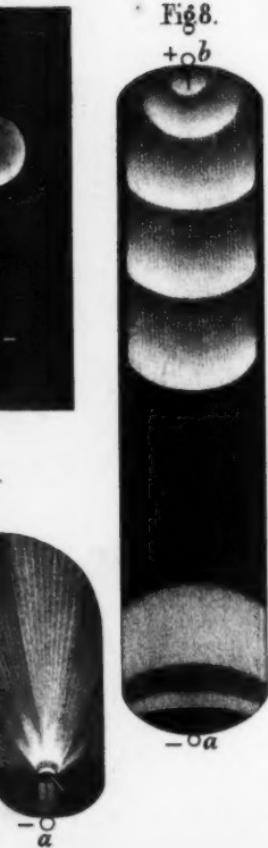


Fig.8.

$+o b$

$-o a$

a

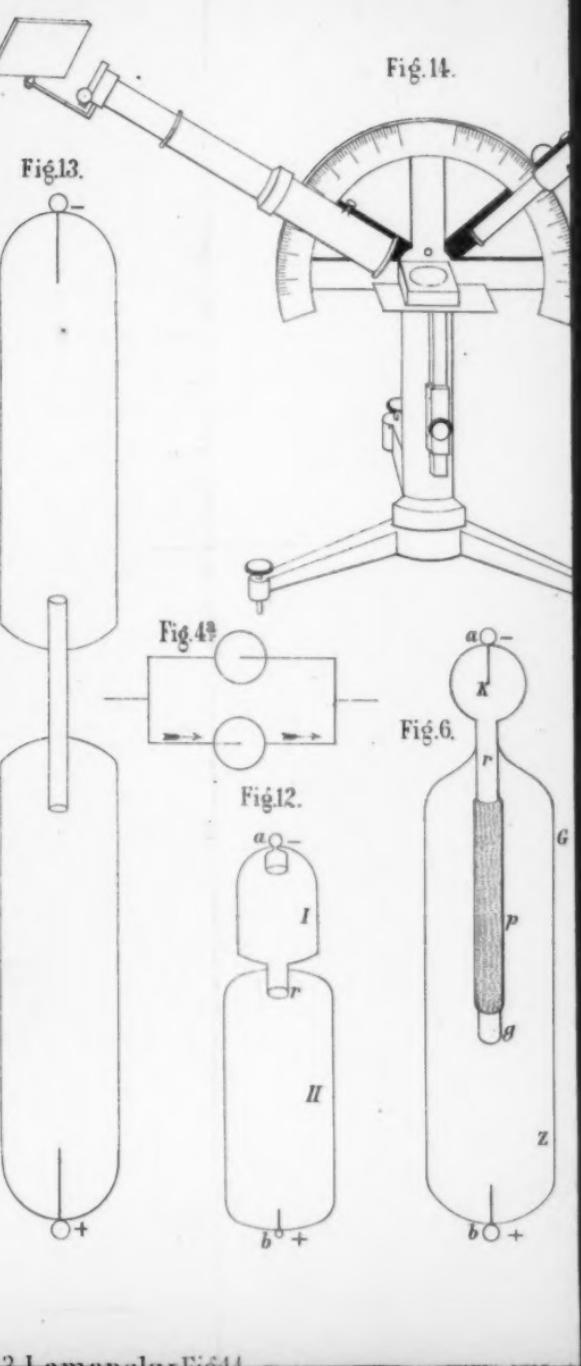


Fig3.

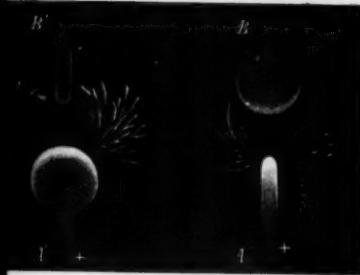


Fig4.

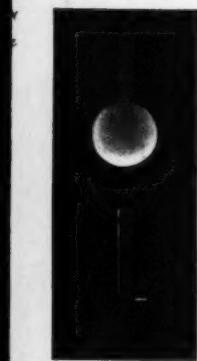


Fig9.



Fig8.
+○b

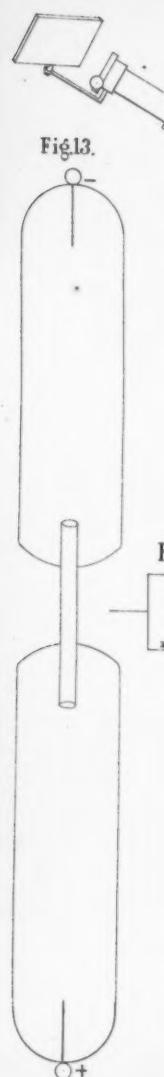




Fig.14.

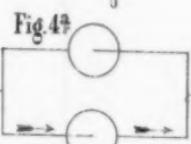
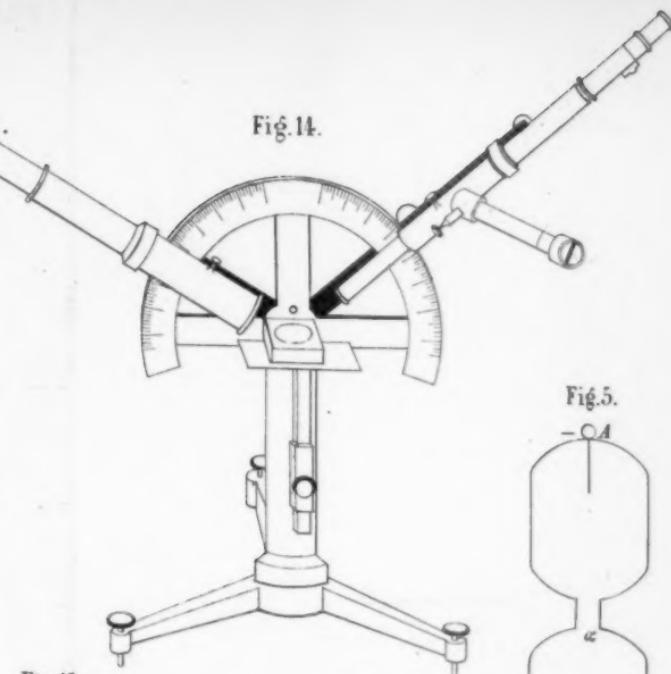


Fig.12.

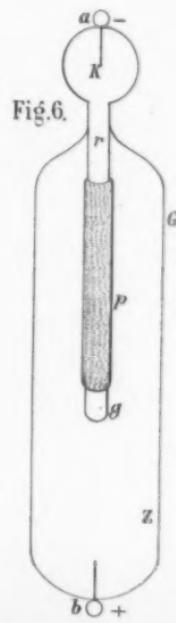


Fig.5.

Fig. 1.

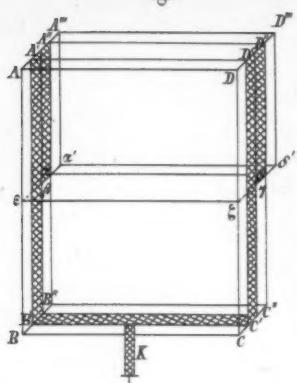


Fig. 2.

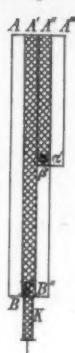


Fig. 4.

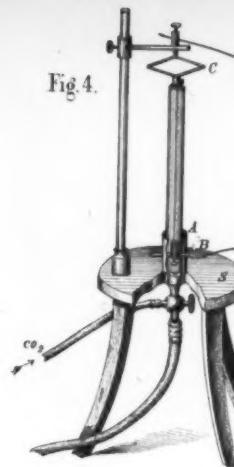


Fig. 3.

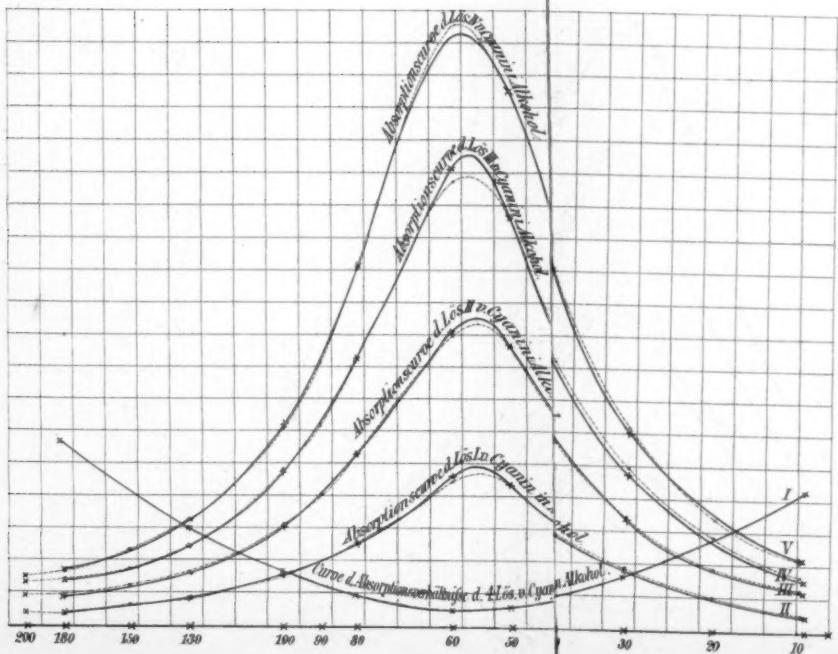
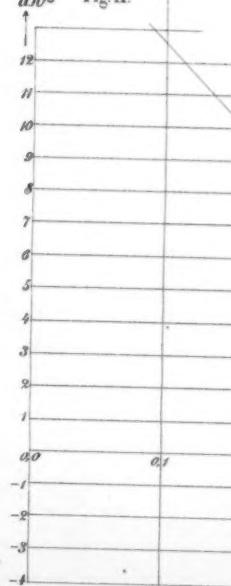


Fig. II.



Hesse Fig. 1-3. Strouhal und Barus Fig. 4-11.

Fig. 10.

Taf. VII.

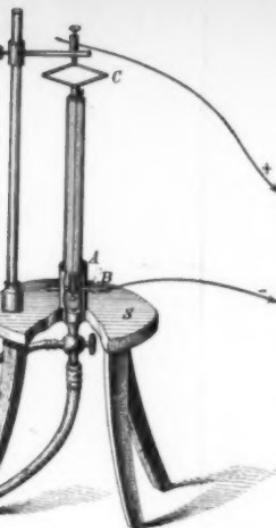
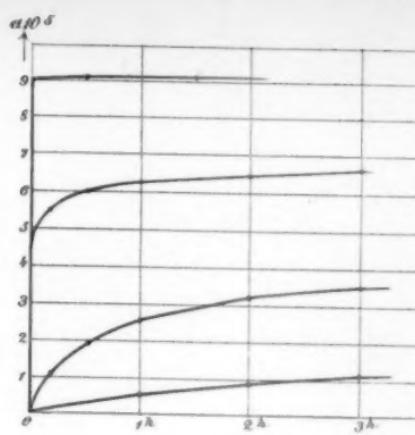


Fig. 5.

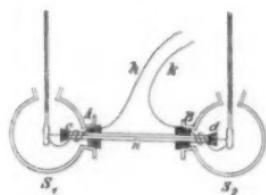


Fig. 6.

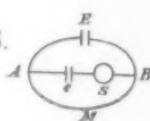


Fig. 7.

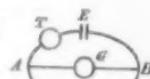


Fig. 8.

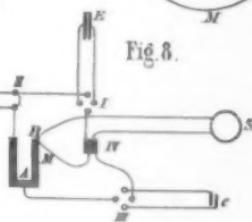
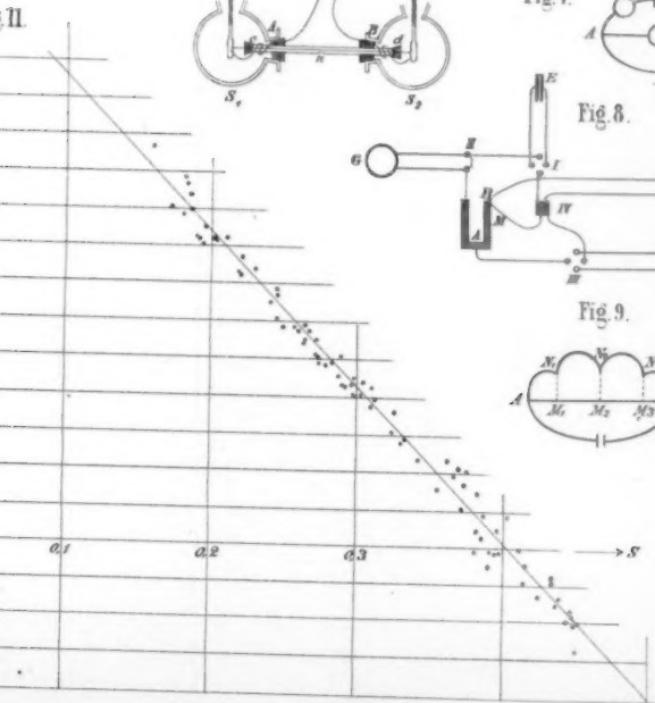
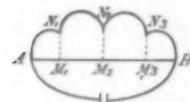


Fig. 9.



as Fig. 4-11.